



PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS  
TIPO PEROVSKITA COMPLEJA  $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6 - \text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Nilzon Montaña Quintero

Universidad Pedagógica y Tecnológica  
de Colombia

Maestría en Ciencias Física

*Tunja*

# Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

Facultad de Ciencias Básicas

Maestría en Ciencias Física

*Tunja*

## PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS TIPO PEROVSKITA COMPLEJA

$\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6 - \text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Trabajo de Grado presentado como requisito  
parcial para optar al título de:  
**Magíster en Ciencias Física.**

Presentado por

**Nilzon Montaña Quintero**

Código: 201123934

19 de mayo de 2016

Página de aceptación:

El presente trabajo cumple con los requisitos exigidos por la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia para que se registre ante la Facultad de Ciencias como Trabajo de Grado

## Director de Trabajo de Grado

---

PhD. Carlos Arturo Parra Vargas

Maestría en Ciencias Física , Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

## Codirector

---

PhD. David Arsenio Landinez Tellez

Departamento de Física , Universidad Nacional de Colombia

## **Jurados de Trabajo de Grado**

---

PhD.Daniel LLamosa Pérez  
Universidad Antonio Nariño

---

PhD.Aura Janeth Barón  
Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia

## AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo de investigación fue realizado gracias al apoyo de la Dirección de Investigaciones (DIN) de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, a través del apoyo a estudiantes de Maestría, con el proyecto *Producción y Caracterización de Compósito Tipo Perovskita Compleja  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$* , código SGI 1157.

# RESUMEN

Los estudios realizados en este trabajo de grado corresponden a la producción, caracterización estructural, morfológica, eléctrica, magnética y de efecto percolativo de la variación volumétrica del sistema compuesto tipo perovskita  $Sr_2GdSbO_6$  /  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . La producción del sistema se realizó por medio del método de reacción de estado sólido, a partir del uso de óxidos precursores de alta pureza. Los resultados estructurales se determinaron de forma experimental por medio del uso de la técnica de difracción de rayos X, obteniendo información de la estructura, como grupo espacial, grupo de simetría, posiciones atómicas, parámetros de red y patrones de difracción. Esto se logra a través del refinamiento de estructuras por el método Rietveld. Al obtener los dos materiales por separados, se realizó una mezcla variando su proporción volumétrica. Se verificó la estabilidad química del material, por medio de difracción de rayos X, en la que se comprobó la coexistencia de los materiales en un solo compuesto para las diferentes variaciones volumétricas. Se realizaron medidas de resistencia eléctrica, y posterior cálculo de la resistividad volumétrica, para cada compuesto. Se realizaron medidas de microscopía electrónica de barrido, observándose en las micrografías entre otras cosas el tamaño de grano, la presencia de clústers conductores y las fases metal – aislante.

Por último se realizaron medidas de magnetización en función de la temperatura, observándose primero el fenómeno de la superconductividad para cada compuesto sin importar la variación, y segundo el aumento de la temperatura crítica en función de la presencia de material superconductor. También se realizó el cálculo de la línea de irreversibilidad magnética para este sistema. Para las medidas eléctricas se observó un efecto percolativo en función de la variación volumétrica de cada compuesto en las que se calcularon los volúmenes críticos y los exponentes críticos para las fases aislante y metal y se propuso un método de transporte basado en las observaciones contrastadas con la teoría.

# ÍNDICE GENERAL

<b>1.. Antecedentes</b> . . . . .	16
<b>2.. Fundamentos Teóricos</b> . . . . .	21
2.1. Las Perovskitas . . . . .	21
2.1.1. Perovskitas Dobles Complejas. . . . .	22
2.2. Metodología de Síntesis. . . . .	24
2.2.1. Simulación de Nuevos Materiales. . . . .	24
SPuDS . . . . .	24
2.2.2. El Método de Reacción de Estado Sólido. . . . .	25
2.3. Técnicas de Caracterización. . . . .	27
2.3.1. Caracterización Estructural: Difracción de rayos X. . . . .	27
2.3.2. El Método de Refinamiento Rietveld. . . . .	30
Parámetros para Determinar la Calidad del Refinamiento. . . . .	33
2.3.3. Caracterización Morfológica: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). . . . .	34
2.3.4. Caracterización Morfológica: Espectroscopía de Energía de Dispersión de Rayos X (EDX). . . . .	37
2.3.5. Caracterización Magnética: Medidas de Magnetización en Función de la Temperatura . . . . .	38
Magnetización Zero Field Cooled (ZFC) y Field Cooled (FC) . . . . .	39
Proceso Zero Field Cooled en Superconductores . . . . .	40

---

Proceso Field Cooled para un Superconductor. . . . .	41
2.3.6. Caracterización Eléctrica . . . . .	43
2.4. Materiales Superconductores . . . . .	46
Propiedades Magnéticas de los Superconductores tipo I y tipo II	49
Superconductores de Alta Temperatura Crítica (HTSC) . . . .	52
Efecto Meissner-Ochsenfeld . . . . .	54
2.5. La Teoría de Percolación . . . . .	55
Percolacion Clasica . . . . .	56
Percolación de Sitio . . . . .	57
<b>3.. Resultados y Discusión . . . . .</b>	<b>63</b>
3.1. Simulación de Materiales . . . . .	63
3.1.1. SPuDs . . . . .	63
3.1.2. Powder Cell . . . . .	64
3.1.3. Información Cristalográfica $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . . .	65
3.1.4. Síntesis de $Sr_2GdSbO_6$ y $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ por el Método de Reacción de Estado Sólido . . . . .	68
3.2. Variación Volumétrica . . . . .	74
3.3. Caracterización Estructural . . . . .	77
3.3.1. Estabilidad Química . . . . .	79
3.4. Caracterización Morfológica . . . . .	82
3.5. Caracterización Magnética . . . . .	86
3.5.1. Calculo de la linea de Irreversibilidad en compósitos. . . . .	88
3.6. Caracterización Eléctrica . . . . .	94
3.7. Efecto Percolativo en Compositos $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$ . . . .	96



# ÍNDICE DE TABLAS

2.1. Valores típicos aceptados del umbral de percolación de algunas redes bidimensionales . . . . .	58
2.2. Valores típicos del umbral de percolación de algunas redes tridimensionales.	58
3.1. Estados de Oxidacion, indice de estabilidad global, grupo espacial y parametros de red, para las diferentes configuraciones de $Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	64
3.2. Información cristalográfica suministrada por SpuDs para $Sr_2GdSbO_6$ . . .	64
3.3. Información cristalográfica del archivo CIF de la base cristalográfica Crystallography Open Database basado en el artículo [57] para $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . . .	66
3.4. Peso Óxido Precursor para muestras de 1 g de $Sr_2GdSbO_6$ y $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	70
3.5. Proportion volumetrica, volumen y masa del composito de $Sr_2GdSbO_6$ / $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . . .	76
3.6. Posiciones atómicas y factores de ocupación para el compuesto $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / $Sr_2GdSbO_6$ en proporción 35/65. . . . .	79
3.7. Parámetros estructurales, Chi cuadrado, indicador de bondad del ajuste, de Compósitos $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / $Sr_2GdSbO_6$ a diferentes variaciones volumétricas y análisis cuantitativo de fases por refinamiento Rietveld. . . .	81
3.8. Analisis quimico elemental para el compuesto $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / $Sr_2GdSbO_6$ en proporción 30/70 con EDX. . . . .	85
3.9. Valores de Resistividad Volumetrica en funcion de la concentracion de $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / $Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	95

# ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Estructura general de una perovskita $ABX_3$ [20] . . . . .	22
2.2. (a) perovskita cubica simple (b) perovskita cubica doble. [22] . . . . .	23
2.3. Pasos del Método de Reacción de Estado Sólido [9] . . . . .	26
2.4. Diagrama esquemático de la producción de rayos X [28] . . . . .	28
2.5. Sección transversal de un tubo de rayos X[28] . . . . .	28
2.6. Representación de difracción de rayos X [30] . . . . .	29
2.7. Patrón de difracción de una perovskita cubica simple. . . . .	31
2.8. Tipo de radiaciones resultantes de la interacción del haz de electrones con la superficie [32]. . . . .	35
2.9. Ciclo de histéresis de un superconductor para el proceso ZFC. . . . .	42
2.10. Ciclo de histéresis de un superconductor para el proceso FC . . . . .	42
2.11. Técnica de medición de la resistividad volumétrica. . . . .	46
2.12. Gráfico histórico del 26 de octubre de 1911, en el que se representa la “resistencia” (en “ohmios”) en función de la “temperatura” (en “kel- vin”) del mercurio, mostrando la transición al “estado superconduc- tor” a 4.20 K. Por este hallazgo Kamerlingh Onnes recibió el Premio Nóbel de Física en 1913. . . . .	48
2.13. Superconductores tipo I y II [50] . . . . .	50
2.14. Comportamiento de la longitud de coherencia ( $\xi$ ) y la longitud de penetración ( $\lambda$ ) en la zona de transición de estado normal a super- conductor en superconductores tipo I y II . . . . .	51

2.15. Imagen de la red de vórtices para un campo de 0.2 T aplicado paralelo al eje-c en $\beta - Bi_2Pd$ tomada a 150 mK. El inset muestra una imagen de topografía donde se observa la red cuadrada de átomos de Bi en el plano-ab.[54] . . . . .	51
2.16. Celda unidad de la estructura $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [13] . . . . .	53
2.17. Efecto Meissner. . . . .	55
2.18. Algunas redes regulares. a) Red de Bethe ( $Z = 3$ ) b) red de panal ( $Z = 3$ ) c) red cuadrada ( $Z = 4$ ) d) red Kagomé ( $Z = 4$ ) e) red triangular ( $Z = 6$ ). $Z$ es la conectividad del sistema. [45] . . . . .	59
3.1. Espectro de difracción de rayos X calculado para $Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	65
3.2. Estructura cubica tipo perovskita doble compleja de $Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	65
3.3. Visualización del archivo CIF para $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . . .	66
3.4. Visualización del espectro de difracción de rayos X de $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en Powder Cell . . . . .	67
3.5. Estructura ortorrómbica de $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . . .	67
3.6. Primer tratamiento térmico para los sistemas $Sr_2GdSbO_6$ (rojo) y $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (azul) . . . . .	72
3.7. Segundo tratamiento térmico para los sistemas $Sr_2GdSbO_6$ (rojo) y $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (azul) . . . . .	72
3.8. Esquema de los pasos del Método de Reacción de Estado Solido. . . . .	73
3.9. Tratamiento térmico para $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en atmósfera de oxígeno. . . . .	73
3.10. Comparación de espectros de rayos X (Experimental - Calculado) para $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . . . . .	74
3.11. Comparación de espectros de rayos X (Experimental - Calculado) para $Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	75
3.12. Muestras finales de compósitos $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	76
3.13. Patrón de difracción refinado para el $Sr_2GdSbO_6$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al patrón simulado. . . . .	77

3.14. Patrón de difracción refinado para el $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al patrón simulado. . . . .	78
3.15. Patrón de difracción refinado para el compuesto $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$ con proporción 35/65. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al patrón . . . . .	80
3.16. Patrones de difracción para las diferentes variaciones volumétricas (*-Pico principal fase $Sr_2GdSbO_6$ . o -Pico principal Fase $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ). . . . .	82
3.17. Micrografías SEM a 6.0 KX para compósitos $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	83
3.18. Micrografías SEM a 10.0 KX para compósitos $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	84
3.19. Medidas de magnetización en función de la temperatura para muestras $Sr_2GdSbO_6$ en fase pura. . . . .	86
3.20. Susceptibilidad inversa para muestras de $Sr_2GdSbO_6$ en fase pura. . . . .	87
3.21. Medidas de magnetización de compósitos $Sr_2GdSbO_6 / GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a 50 Oe. . . . .	88
3.22. Temperatura crítica en función de la variación volumétrica. . . . .	89
3.23. Medida de la Temperatura de Irreversibilidad en un superconductor $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en su fase pura aun campo de 30 Oe . . . . .	89
3.24. Medida de la Temperatura de Irreversibilidad en un compósitos $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$ en proporción 20/80 a 30 Oe . . . . .	90
3.25. Irreversibilidad magnética en compósitos $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	91
3.26. Temperatura crítica en función de la temperatura de Irreversibilidad . . . . .	92
3.27. Resistividad Volumétrica en función de la concentración Volumétrica para $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$ . . . . .	94
3.28. Resistencia en función de Voltaje para compósitos $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$ en proporción 20/80 . . . . .	95
3.29. $\log(\rho)$ en función de $\log(V_c - V)$ para $V_c < V$ . . . . .	96
3.30. $\log(\rho)$ en función de $\log(V - V_c)$ para $V_c > V$ . . . . .	97

# INTRODUCCIÓN

El objeto principal en la realización de este trabajo, es estudiar el fenómeno de transporte eléctrico y la respuesta magnética para sistemas con transiciones metal – aislante, siendo estos estudios de vital importancia en la formación de películas superconductoras con aplicación tecnológica. Estos sistemas se estudian por medio de la teoría de percolación, donde se usan diferentes modelos según la dimensión del problema, determinándose los valores críticos universales para las redes propias de estos sistemas.

Los materiales superconductores están caracterizados por tener una respuesta eléctrica determinada, siendo nula la resistencia eléctrica del material a una baja temperatura. Esta cualidad fue descubierta por H. Kamerlingh Onnes en 1911 [1], al realizar un estudio del mercurio purificado por destilación. Allí se pudo observar que al enfriarse el mercurio, aparece una transición abrupta de resistencia cero alrededor de 4.2 K. posteriormente se realizaron experimentos con aleaciones de algunos metales, en los cuales se observó un efecto en la transición de la superconductividad y un incremento en la resistencia del estado normal. En 1972 se halló una transición muy favorable al realizar estudios con Nio en la cual se obtuvo una temperatura de transición de 23 K para el  $Nb_3Ge$  [2]. En 1986 logro un avance importante al obtenerse una  $T_c$  de 35 K para una variación del material  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ , con  $x = 0.15$  [3] [4]. En 1987 se observó que el material  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0.1$ ) presentaba una  $T_c = 92$  K [5] y en 1988 se alcanzó una  $T_c$  de 110 K para  $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_{8+\delta}$  ( $x \leq 1$ ). Posteriormente en un dopaje con Talio se observó una  $T_c$  de 125 K para el material  $Tl_2Ba_3Ca_2Cu_3O_{10}$  [6]. Esta clase de superconductores pertenecen a la familia de las perovskitas dobles, los cuales exhiben el fenómeno de la superconductividad gracias a los planos de cobre – oxígeno donde se originan los portadores de carga [7].

En las perovskitas no solo existen materiales superconductores sino también materiales aislantes o dieléctricos, los cuales son óptimos candidatos para ser substratos en la formación de películas superconductoras, debido a similares características estructurales con los superconductores, gracias a la absorción de energía en las transiciones de fase en función de los cambios de temperatura [8]. Estas películas en las que se tienen substratos aislantes con refuerzos superconductores, constituyen la formación de materiales compuestos o compósitos, en los que se destaca la porosidad del material, generándose clústers de los materiales constituyentes separadamente. Gracias a esta cualidad se pueden tener compósitos superconductores, sin que el porcentaje total de la película lo sea. Con esto se pueden reducir costos en la elaboración y se pueden generar nuevas propiedades físicas, que en los materiales por separado no se tendrían [9]. El estudio físico de los compósitos se hace a través del uso de diferentes técnicas de caracterización, con el fin de medir propiedades físicas, ópticas, magnéticas, mecánicas, morfológicas, etcétera, las cuales en conjunto nos dan una idea detallada de los procesos físicos involucrados, como los fenómenos de transporte aquí estudiados.

Otra forma de estudiar la física de los sistemas porosos como los compósitos o materiales compuestos, es a través del uso de la teoría de percolación. Estos materiales se caracterizan por ser la unión de dos o mas materiales, manifestando propiedades no existentes en los materiales que lo componen. En la percolación se analiza de manera cuidadosa como se forman y crecen los clústers en un sistema dado, y como prolifera una determinada propiedad física en función de este crecimiento [10]. Uno de los problemas más estudiados en la física es el fenómeno de transporte eléctrico en sistemas formados por mezclas de conductores y aislantes, así como en semiconductores amorfos y cristalinos con impurezas, aleaciones ferromagnéticas o difusión en medios desordenados. Además puede aplicarse a problemas no relacionados con la física y pertenecientes a diversos campos, como pueden ser el crecimiento de ciudades, la propagación de una enfermedad, la extensión en incendios forestales, estudios de mercadeo en economía. En general día a día aparecen cientos de aplicaciones de la teoría de percolación con relevancia académica e investigativa. En un sistema conformado por un metal y un aislante, y estudiado por medio de la teoría de percolación, la principal preocupación, es el calculo de valores críticos, como los umbrales de percolación y los exponentes críticos. Estos valores dan información acerca de la

propiedad física estudiada para las diferentes fases presentes y como está percola en el sistema.

# 1. ANTECEDENTES

En abril de 1986 tuvo lugar un cambio revolucionario con el descubrimiento de superconductividad en un óxido complejo de cobre, lantano y bario. Este material presentaba superconductividad a temperaturas más altas que ningún otro conocido 27 K. En 1987 el óxido de fórmula  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  conquistó el récord de alta  $T_c$  con un valor de 92 K. Esa temperatura representaba haber sobrepasado el punto de ebullición del nitrógeno líquido, lo cual abría la puerta al desarrollo de una nueva y más accesible tecnología de dispositivos superconductores [11] En el 1987, científicos de Bell Communications Research, reportaron los parámetros de red y las temperaturas de transición superconductora para el sistema YBCO, dopado con elementos de grupo tierras raras, en el cual está el material gadolinio, el cual es objeto de estudio de este trabajo.[12]

Debido a Segunda Guerra Mundial, los intentos por teorizar la superconductividad fueron nulos, sin embargo se dieron avances en la superfluidéz del Helio II al ser explicado por Pior; T Kapitza y Lev Davidovich Landau entre los años 1937 y 1941. en 1950 se propuso la teoría de Ginzburg-Landau, la cual es una teoría fenomenológica macroscópica sobre la superconductividad. También en ese mismo año Frohlich propone la teoría de vibraciones de la red cristalina en la interacción electrón-fonón y Bernard Serin y John Herzfeld descubren el efecto isotrópico en la dependencia de  $T_c$  con la masa de los iones de la red.

- 1953: la ecuación de Pippard mejora las limitaciones de la ecuación de London.
- 1956: se proponen los Pares de Cooper, para el problema del gas de Fermi con inestabilidad frente a la interacción atractiva de electrones.
- 1957: Formulación de la teoría BCS ((J.Bardeen, L.Cooper y R.Schrieffer).)



microscopica.

- 1959: Lev Gorkov, equivalencia entre la Teoría BCS con Teoría Ginzburg-Landau, para temperaturas próximas a la crítica.
- 1960:  $\text{Nb}_3\text{Sn}$ , superconductor con  $H_c$  de 88 kG y  $J_c$  de  $10^5 \text{ Amp}\cdot\text{cm}^{-2}$ .
- 1961: G.M. Eliashberg y W.L. McMillan, Teoría de Acoplo Fuerte (densidad espectral electrón - fonón). Extensión de la teoría BCS.
- 1962: Efecto Josephson, corriente espontánea entre dos superconductores. Predicho por Brian David Josephson, por el que ganaría el Nobel en 1973.

En la década de los 80 K. A. Muller y J. G. Bednorz, encuentran superconductividad de alta temperatura para el compuesto  $\text{BaLaCuO}$ , con una temperatura crítica de 30 K. en 1987 son premiados con el Nobel. Paul Chu y Maw-Kuen Wu, basándose en los trabajos de Müller y Bednorz, consiguieron el superconductor  $\text{YBaCuO}$  (Y123) cuya temperatura crítica es 93 K. Los rusos Alexei Alexeyevich Abrikosov, Vitaly Lazarevich Ginzburg y Anthony James Leggett, son premiados con el Nobel de 2003 por sus nuevas contribuciones teóricas de la superconductividad. [13]

El problema de la percolación tiene una vida relativamente corta. La primera referencia al mismo no tuvo lugar hasta la II Guerra Mundial, cuando Flory y Stockmayer, estudiaban la polimerización en los geles, donde partiendo de pequeñas moléculas, se formaban moléculas cada vez mayores. En el proceso de gelación, dichos enlaces entre moléculas se extendían a todo el sistema. Posteriormente, en 1957, S.R. Broadbent y J.M. Hammersley anunciaron las ideas principales de la teoría de percolación. Broadbent trabajaba en la elaboración de caretas antigás fue allí donde nacieron sus primeras ideas sobre el tema. Las caretas antigás estaban formadas principalmente por pastillas de carbón con poros entrelazados entre sí. El gas se absorbe en dichos poros, infiltrándose mas, cuanto mejor estén enlazados. El comportamiento del gas en este sistema anda lejos de poder describirse por la simple difusión del mismo, y dio origen a lo que Broadbent y Hammersley llamaron proceso de percolación [10]

La teoría de percolación no sólo se utiliza en sistemas físicos, sino también en infinidad de fenómenos, como la propagación de un incendio en un bosque, la diseminación

de una enfermedad en una ciudad, el paso del petróleo a través de las capas geológicas, o el simple hecho preparar café en una cafetera. Uno de los trabajos más actuales en este tipo de investigaciones en el año 2007 [14], en el cual hacen medidas de resistividad eléctrica en función de la fracción volumétrica, obteniendo unos exponentes críticos y un umbral de percolación, para este tipo de compósitos metal – aislante. [9]

Otro gran aporte a la evolución de esta propuesta de investigación ha sido el trabajo de grado titulado Ordenamiento estructural, estabilidad química y análisis del efecto percolativo en compósitos de perovskita compleja  $\text{Sr}_2\text{YSbO}_6$  con superconductores de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [9], encontrando que la resistividad sufre una fuerte caída para las fracciones volumétricas entre 0.2 - 0.3 el cual sugiere un comportamiento percolativo con un valor de exponente critico de 6.65 el cual supera en mucho al valor universal dado en la literatura. Este trabajo ha sido fuente de inspiración y de partida para la realización de esta propuesta de investigación, ya que es la continuación del anterior mencionado [9], también se han venido desarrollando trabajos con la participación de estos investigadores como en los que se destaca el estudio de las fluctuaciones de la conductividad en sistemas SYSO/STO/YBCO [15]. También el aporte del doctor Albino Oliveira de Aguiar, es de gran importancia, ya que ha venido investigando en este campo por mucho tiempo, de esta forma el trabajo Structure, microstructure, magnetic properties and chemical stability of  $\text{HoBa}_2\text{SbO}_6$  with  $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor [16], proporcionara información importante acerca de la estructura y propiedades magnéticas de nuestro sistema, ya que son de la misma familia de perovskitas y compósitos.

Uno de los trabajos más recientes en este campo y que nos ha ayudado no solo a plantear de una manera más eficiente los objetivos, sino también en el desarrollo previo de este trabajo, es el desarrollado en la Universidad de Aveiro, titulado "Electrical and dielectrical properties of the percolating system polystyrene-polypyrrole particles" [17]

La Percolación es un fenómeno comúnmente observado en las propiedades de muchos materiales compuestos. En dos fases materiales, donde la conductividad eléctrica de la fase dispersa es significativamente diferente que el de la fase de acogida, la conductividad frente a la concentración (de la fase dispersa) muestra un comportamiento

percolativo [14]. Con el objetivo principal de controlar el umbral de percolación, con el fin de optimizar la absorción de radar electromagnético, nuevos materiales compuestos se prepararon sobre la base de poliestireno (PS) y partículas de polipirrol (PPy). La percolación concentración crítica fue controlada, el cambio de la relación entre el tamaño de las partículas. En este trabajo se informa sobre la conductividad dc ( $\sigma_{DC}$ ), con campos de aplicación hasta 100 kV/m, y la permitividad compleja ( $\epsilon''$ ,  $\epsilon'$ ) en las frecuencias bajas ( $1\text{MHz} < f < 500\text{Hz}$ ), a la temperatura T constante (300 K), de uno de los que los compuestos (relación tamaño del diámetro de la PS y PPy partículas de alrededor de 3.3), con diferentes concentraciones de partículas dispersas PPy realización.

Un umbral de percolación, en la conductividad, se observó a una concentración de volumen alrededor del 12 % de PPy. Al mismo tiempo, la concentración, el comportamiento de los cambios en la permitividad compleja de manera significativa, y los diagramas Cole-Cole ( $\epsilon''$  vs  $\epsilon'$ ) muestra una clara asimetría de concentraciones superiores al umbral de percolación [19]. Otra gran contribución a la propuesta ha sido el trabajo Caracterización de la Conductividad en Perovskitas Complejas Mediante El Método De Espectroscopia De Impedancia (EI) A Temperatura Ambiente en el cual realizaron la caracterización eléctrica de pastillas tipo perovskita compleja ( $\text{Sr}_2\text{FeMnO}_6$ ,  $\text{Ba}_2\text{NdSbO}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{YSbO}_6$  (semiconductoras a temperatura ambiente) y  $\text{HoBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (conductora a temperatura ambiente pero superconductora a 92 K) mediante la técnica Espectroscopia de Impedancia en materiales sólidos. También se presentan los circuitos equivalentes que pueden ser utilizados para simular el comportamiento de la conductividad eléctrica de éstas perovskitas para rango de frecuencia de 1 MHz a 100. [18]

En las últimas décadas diferentes grupos han mostrado interés en el estudio de materiales compuestos, y en especial las mezclas binarias conformadas por dos materiales, como los composites: conductor-aislante, superconductor-conductor o conductor-mal conductor. Los composites son materiales que consisten de partículas distribuidas de manera aleatoria (refuerzo) dentro de un medio, generalmente llamado matriz, que es el segundo material. Su fracción volumétrica y el ordenamiento de las partículas determinan las propiedades físicas del compuesto. Los materiales compuestos que han sido de mayor acogida por la comunidad científica son los conformados por metal-aislante, ya que tiene un comportamiento desde el punto de vista físico muy

práctico, el cual incentiva la investigación en torno a estos, con una gran aplicabilidad comercial. En estos materiales el valor de la conductividad sufre un cambio brusco en la transición de fase al sobrepasar cierta fracción volumétrica del material de refuerzo, teniendo un comportamiento eléctrico muy diferente. Este comportamiento también puede ser restringido o cambiado gracias a estímulos externos, por lo cual se piensa en la utilización de estos materiales como sensores.

## 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1. Las Perovskitas

En 1939, Gustav Rose descubrió el mineral  $\text{CaTiO}_3$  (Titanato de Calcio) en el río Ural, el cual tiene una estructura de fórmula  $\text{ABO}_3$ . Se nombró como Perovskita en honor al mineralista ruso Lew Alexejewitsch Perowski (1792 – 1856). Este material presenta un aspecto metálico y color negro o marrón rojizo. Las Perovskitas son materiales cerámicos combinados con elementos metálicos y no metálicos, como el oxígeno, que describen una fórmula general  $\text{ABX}_3$  teniendo un ordenamiento muy particular, los cuales constan de cubos compuestos de tres elementos químicos diferentes (A, B y X), presentando una proporción 1:1:3. Los átomos A y B son iones metálicos positivos y los x son aniones no metálicos negativos. El catión A, de mayor radio atómico, está en el centro del cubo, los cationes B ocupan los ocho vértices del cubo y los aniones X están en los sitios intersticiales de las doce aristas del cubo, permitiendo una descripción poliédrica de la red cristalográfica como un conjunto de octaedros enlazados por sus vértices. Estas perovskitas son posibles aislantes eléctricos, ya que todos sus sitios atómicos están ocupados y tienen fuertes enlaces iónicos entre cationes y aniones los cuales retiene fuertemente a los átomos y los electrones en su sitio, moviéndose con dificultad a través de la red, manifestándose también en un alto punto de fusión.

Sin embargo no todas las perovskitas se adaptan a un modelo sencillo de aislante, algunas de ellas presentan ciertas distorsiones debido a que el catión central es demasiado pequeño en relación a los cationes B, esta disparidad provoca un movimiento de los aniones X y en ocasiones de los cationes B se inclinan y giran, colapsando la estructura al redor del catión A, bajando la simetría y alterando las propiedades físicas.

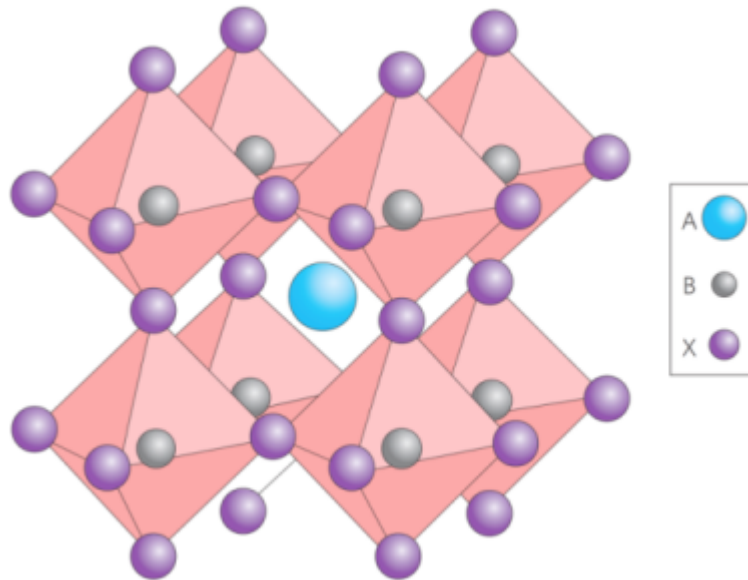


Figura 2.1: Estructura general de una perovskita  $ABX_3$  [20]

Algunas perovskitas que sufren distorsiones, pueden tener sus cationes A o B con una ocupación por dos o mas tipos diferentes de átomos o iones del mismo elemento con cargas diferentes, generando una perovskita dopada. Otra forma de variación en la composición es la incorporación de cationes múltiples en las posiciones A, los cuales dependiendo de la carga pueden generar perovskitas aislantes o conductoras eléctricas o térmicas. Todas estas perovskitas son estequiométricamente estables sin importar la magnitud de la distorsión o su variable composición. Existen otras perovskitas que no son estequiométricas y poseen sitios vacantes añadiendo complejidad a la estructura. La falta de estequiometría, la distorsión de cationes y octaedros puede suceder simultáneamente en cualquier combinación [8].

### 2.1.1. Perovskitas Dobles Complejas.

Otra forma de variación en la composición es la incorporación de cationes múltiples en las posiciones A, los cuales dependiendo de la carga pueden generar perovskitas aislantes o conductoras eléctricas o térmicas. Todas estas perovskitas son estequiométricamente estables sin importar la magnitud de la distorsión o su varia-

bles composición, existen otras perovskitas que no son estequiométricas y poseen sitios vacantes añadiendo complejidad a la estructura. La falta de estequiometría, la distorsión de cationes y octaedros puede suceder simultáneamente en cualquier combinación. Esta clase perovskitas son llamadas complejas y están representadas a través de la fórmula  $A_{1-x}A'_xBO_3$ ,  $AB_{1-x}B'_xO_3$ . Existen variaciones de acuerdo a los estados de valencia ( $AB_{1/3}B'_{2/3}O_3$ ), a las deficiencias de oxígeno ( $AB_XB'_{1-x}O_{3-\delta}$ ) y al tipo de estructura ( $A_nB_XB'_{n-1x}O_{3n}$ ). Cuando el Catión A es demasiado pequeño con relación a los cationes B, los octaedros que están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran, haciendo que estructura colapse alrededor de los cationes A, bajando la simetría, hecho que también depende de la temperatura y de la composición, estas variaciones estructurales, afectan las propiedades físicas.

[21]

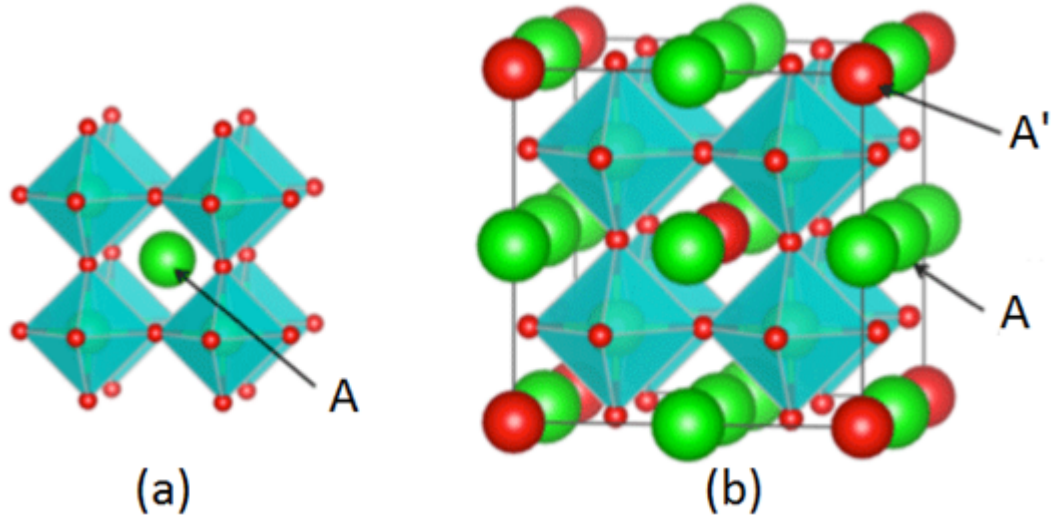


Figura 2.2: (a) perovskita cubica simple (b) perovskita cubica doble. [22]

Estas distorsiones se relacionan mediante el factor de tolerancia, el cual es un indicador que muestra la porción de espacio donde el catión A, llena los intersticios cubo octaédricos creados por los cationes b con los aniones. El factor de tolerancia fue originalmente sugerido para determinar la estabilidad de una fase tipo perovskita. Este parámetro está relacionado con la simetría del sistema. Dependiendo de la variación de los cationes y de su estabilidad química, podemos encontrar las denomi-

nadas perovskitas dobles, con formula general  $A_2BB'O_6$  o  $AA'BB'O_6$ , que ocupan dos o mas cationes en los lugares A y B.

## 2.2. Metodología de Síntesis.

En la producción de muestras encontramos muchos métodos tanto químicos como físicos, sin embargo para las síntesis de cerámicas policristalinas, el método mas usado por gran parte de la comunidad científica es la Reacción en Estado Solido a través del uso de óxidos de alta pureza. Previamente a la producción se realiza una simulación usando software especializado con el fin de garantizar la cristalización a través del método de síntesis usado de acuerdo a una estequiometría definida previamente.

### 2.2.1. Simulación de Nuevos Materiales.

#### SPuDS

Este software fue desarrollado con el fin de predecir estructuras de las perovskitas incluyendo distorsiones e inclinaciones de los octaedros. Los datos de entrada usados en los cálculos son los elementos de la composición y los estados de oxidación, calculando con esto las distancias de enlace, gracias a los datos generales de los elementos como radios atómicos, número atómico, etcétera. Con esto se calcula una posible estructura de cristalización definida en 10 grupos espaciales. Se comparan con un número determinado de estructuras para determinar la precisión de la predicción.

Las inclinaciones de los octaedros reducen la simetría del catión A, cambian las longitudes de los enlaces  $A - X$ , sin embargo hay múltiples formas en que los octaedros se pueden inclinar, cada uno lleva a un entorno de inclinación diferente para el catión A. Una notación estándar ha sido desarrollada para describir la inclinación octaédrica de la distorsiones de las perovskitas (Grazer, 1972). La notación describe un sistema de inclinación por rotaciones de los octaedros  $MX_6$  sobre cualquiera de los tres ejes cartesianos ortogonales que coinciden con la celda cubica unitaria. La notación especifica la magnitud y la fase de las rotaciones de los octaedros. la letras



en la notación de Glazer indican la magnitud de la rotación de un eje dado, por ejemplo las letras  $a$ ,  $b$  y  $c$  implican inclinación desigual acerca de los ejes  $x$ ,  $y$  y  $z$ . El superíndice se utiliza para denotar la fase de la inclinación octaédrica en las capas vecinas. Un exponente positivo denotaría la inclinación de octaedros vecinos en la misma dirección (en fase) y un exponente negativo indicaría una inclinación en la dirección opuesta (fuera de fase). Un exponente 0 significa que no existe ninguna inclinación en ese eje. la rotación de un octaedro causa que los cuatro octaedros vecinos roten en dirección opuesta en el mismo ángulo. la conectividad de la red es tal que las rotaciones de los octaedros de la capa de arriba y abajo no son geoméricamente limitadas a la rotación inicial y puede ocurrir en fase o en desfase con respecto a la primera capa de octaedros. La inclinación de los octaedros reduce la simetría de la perovskita no distorsionada del sistema de inclinación  $a0a0a0$ .

El orden de la notación de inclinación es algo arbitrario en estructuras cristalinas que no tienen el eje cristalográfico paralelo a los enlaces  $M - X - M$ . El tamaño relativo de la celda de la arista cubica de la celda unitaria, no corresponden a alguno de los tres ejes cartesianos ortogonales los cuales coinciden con las tres aristas de los ejes. La inclinación fuera de fase esta en el plano  $a - c$  donde  $a^-b^+a^-$  podría ser una opción lógica.[23]

### 2.2.2. El Método de Reacción de Estado Sólido.

Este método es muy usado por la comunidad científica, para la producción de compuestos policristalinos termodinámicamente estables, tanto en polvo, como en sólidos densificados, mediante reacción directa de una mezcla de materiales reactivos sólidos en alta temperatura, siendo especial para la producción de perovskitas con morfologías especiales de tipo cerámico.

Es un método de síntesis a altas temperaturas, donde se colocan en contacto los reactivos sólidos, que previamente se mezclan en un mortero o en un molino de bolas ( $\geq 20$  g), y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas para permitir interdifusión y reacciones de estado sólido. El método esta comprendido por las fases de, secado de óxidos, pesaje de óxidos, mezcla de óxidos, en algunos casos prensado, calcinado, sinterizado. En algunos casos dependiendo del material se realizan los

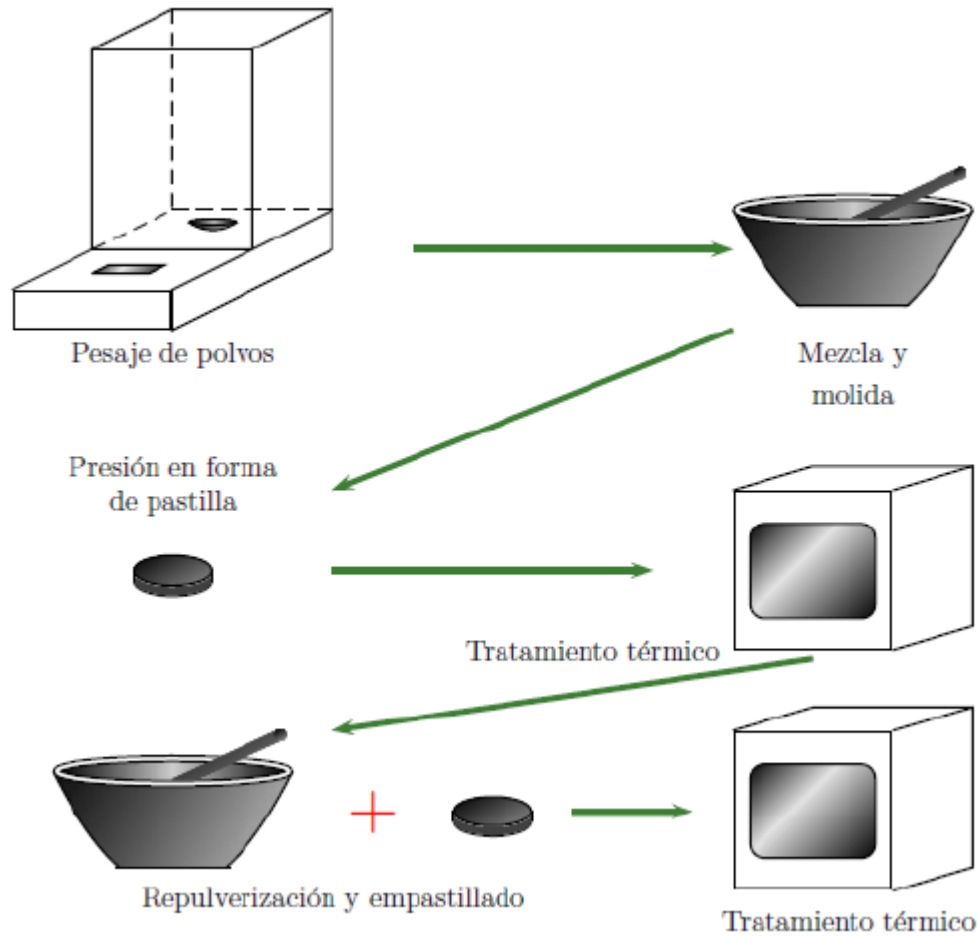


Figura 2.3: Pasos del Método de Reacción de Estado Sólido [9]

procesos térmicos en presencia de atmósfera, como el caso de los superconductores  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , los cuales se sintetizan en presencia de oxígeno. en cada una de las fases se realizan medidas de rayos X, para controlar que los materiales a sintetizarse, cristalicen en la estructura deseada o previamente determinada en la fase de simulación de materiales [24].

El método tiene la ventaja de su extrema simplicidad, y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos como es el caso de las perovskitas con morfologías especiales tales como monocristales o capas delgadas. Entre los defectos del método cerámico están, la falta de homogeneidad de los materiales preparados, ya que las reacciones

de estado sólido entre los óxidos precursores ocurren con muy baja velocidad y se requieren temperaturas muy elevadas, ocasionando un gran consumo de energía.[25]

## **2.3. Técnicas de Caracterización.**

### **2.3.1. Caracterización Estructural: Difracción de rayos X.**

Cuando los electrones son arrancados de la configuración normal, por un proceso de excitación, el átomo se encontrará en un estado excitado por un corto período de tiempo, ya que los electrones tienden a estar en su estado mas bajo de energía o en su estado base, cuando se da este cambio se debe liberar la energía debida a la transición del estado excitado al estado base, generándose un fotón característico de rayos X, cuya energía es la diferencia de energía entre los estados inicial y final. Si se crea una vacante temporal en un átomo en el nivel K, entonces un rayo X característico K se libera cuando esta vacante es posteriormente ocupada, si este electrón viene de la capa L, entonces se produce un foto  $K_{\alpha}$ , cuya energía es la diferencia entre las energías de enlace de los niveles K y L [28].

Para este propósito se cuenta con un filamento de tungsteno, por el cual se hace circular una corriente del orden de los miliamperios, este filamento se calienta y esta energía térmica produce la emisión de electrones con diferentes energías cinéticas . Frente al filamento se encuentra un ánodo metálico y entre los dos se establece una diferencia de potencial del orden de los kV, la cual acelera los electrones hacia el ánodo, el cual interactúa con los electrones del ánodo, produciendo rayos X por la desaceleración de los electrones al chocar con el ánodo (Radiación de frenado), presentándose un amplio rango de energías e intensidades, dando lugar al espectro continuo de emisión de rayos X[28].

El tubo de rayos X consiste en un espacio evacuado a muy bajas presiones, unido a una base de cobre, el cual esta unido a un sistema de ciclo cerrado de agua, encargada de enfriar y limpiar.

En su parte interna se encuentra el ánodo de un metal puro sobre la cual se impactan los producidos por el filamento, cuya temperatura tiende a crecer por los impactos,

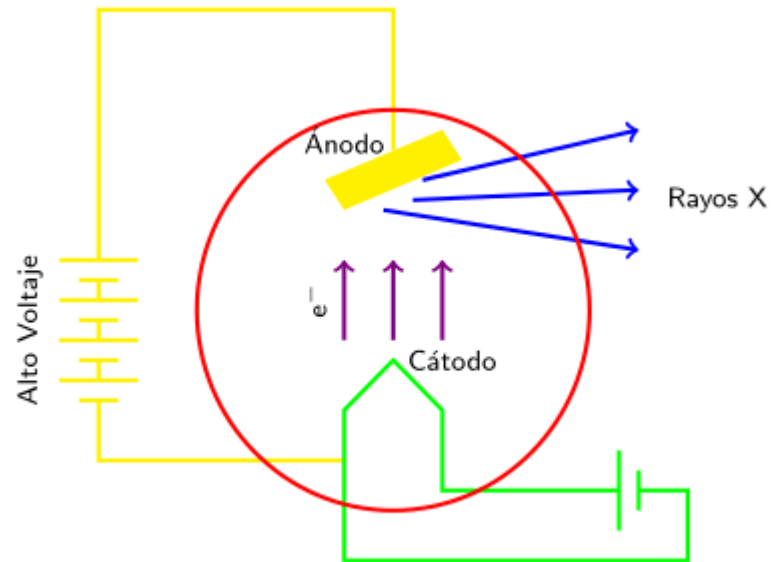


Figura 2.4: Diagrama esquemático de la producción de rayos X [28]

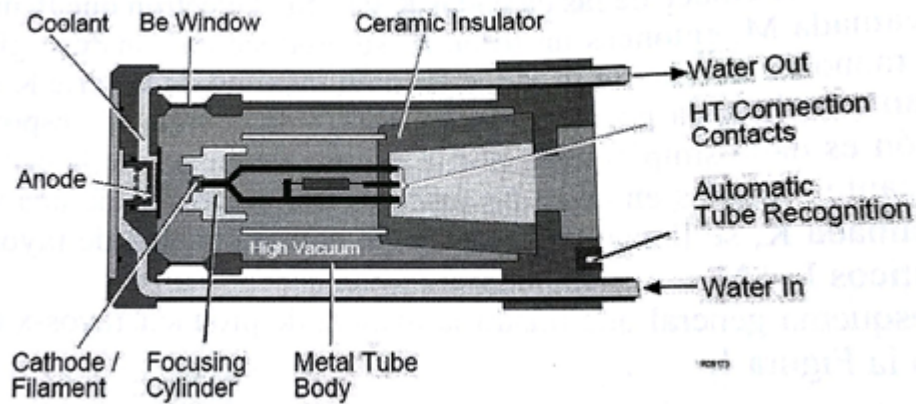


Figura 2.5: Sección transversal de un tubo de rayos X[28]

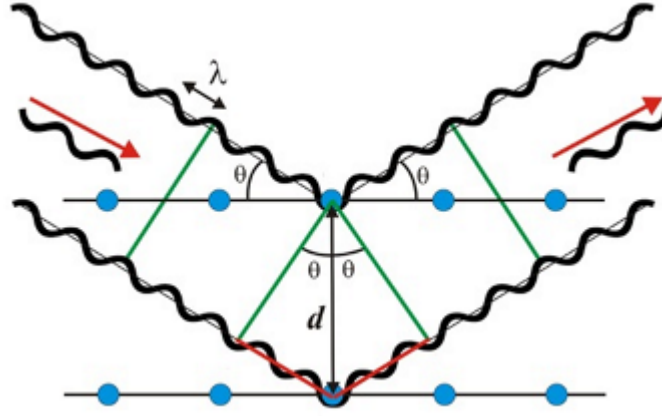


Figura 2.6: Representación de difracción de rayos X [30]

sin embargo se enfría rápidamente por el contacto con una base de cobre el cual es un gran conductor térmico, evitando así el deterioro. En un cristal, los elementos constitutivos del sólidos (átomos, iones o moléculas) están ordenados de forma repetitiva, ordenada y paralela mostrando una relación de simetría, así la principal característica en un medio cristalino es la periodicidad, manteniéndose como constantes las distancias entre elementos, formándose así, como lo que se conoce como una red cristalina [28].

Después del descubrimiento de los rayos X por Röntgen en 1895, Laue en 1912, basándose en la hipótesis de un medio cristalino y que los rayos X son ondas y estas a su vez tiene una longitud de onda del mismo orden de magnitud de la distancia a la que se repiten los elementos del cristal, confirmó que se producía el fenómeno de difracción y dio bases para el inicio de la cristalografía. Estos rayos X dispersados por los planos debían estar en fase para que las ecuaciones de Laue se vieran satisfechas, y así mantenerse la leyes de la reflexión simple para una diferencia de fase igual a cero. Para un plano sencillo las diferencias de caminos debe ser un numero entero de longitudes de onda para reflexiones en planos sucesivos, formulándose lo que se conoce como la ley de Bragg [29].

En la figura se observa como el haz incidente es difractado por los planos sucesivos con espaciado interplanar. La diferencia de camino recorrido establece que la difracción sea máxima y este dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

se puede demostrar que si  $\mathbf{k}$  es el vector de onda incidente y  $\mathbf{k}'$  el difractado, teniendo el mismo módulo por ser un proceso elástico, siendo la diferencia entre ellos  $\mathbf{K} = \mathbf{k} - \mathbf{k}'$ , corresponde a un vector del espacio recíproco cuando ellos están en condiciones de Bragg, luego el difractograma puede ser interpretado como una representación del espacio recíproco de la red real [28].

Ademas la distancia entre planos de la familia  $hkl$  se relaciona con los parámetros de la red de acuerdo con la expresión:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.2)$$

siendo valida para estructuras con simetría cubica. La ley de Bragg, para una difracción de orden  $n=1$ .

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{\lambda^2} \sin^2 \theta \quad (2.3)$$

combinando las anteriores ecuaciones

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (2.4)$$

de la cual se obtiene

$$\frac{\sin^2 \theta}{(h^2 + k^2 + l^2)} = \frac{\sin^2 \theta}{s} = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (2.5)$$

### 2.3.2. El Método de Refinamiento Rietveld.

El Método de Refinamiento Rietveld se ha utilizado ampliamente en la caracterización estructural de materiales cristalinos. El método Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones, pero con el tiempo se ha utilizado en patrones de difracción de rayos-X con muy buenos resultados. Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, microdeformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra aunque haya superposición de picos de difracción, etc. Este método consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales (grupo espacial, átomos en la unidad asimétrica, factores

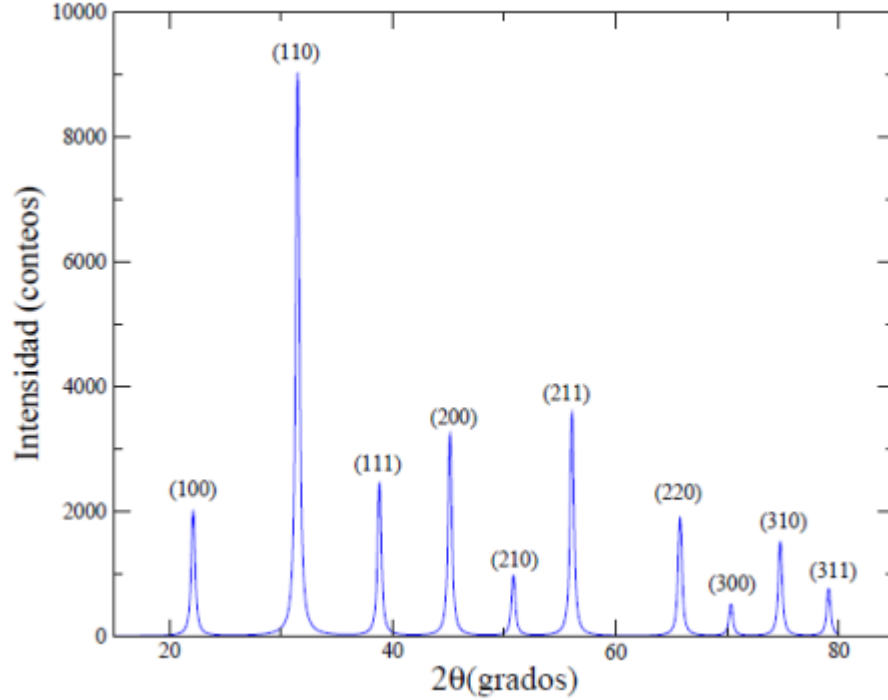


Figura 2.7: Patrón de difracción de una perovskita cubica simple.

térmicos, etc), microestructurales (concentración, tamaño de cristal, microdeformaciones), e instrumentales (anchura a la altura media del pico de difracción causada por el instrumento, anchura de las rejillas (slits) utilizadas en la medición, tamaño de la muestra irradiada, penetración del haz de rayos-X en la muestra, etc.). La función que se minimiza por mínimos cuadrados se denomina residuo, la cual esta definida como  $S_y$  y se calcula con la siguiente fórmula:

$$S_y = \sum W_i (y_{i(obs)} - y_{i(calc)}) \quad (2.6)$$

En esta función,  $y_{i(obs)}$  y  $y_{i(calc)}$  son las intensidades experimentales y calculadas en el punto  $i$  del patrón de difracción, respectivamente,  $W_i$  es el peso respectivo dado a estas intensidades mientras que la sumatoria es sobre todos los puntos del patrón de difracción. El valor de  $S_y$  es una función compleja que incluye todos los parámetros que dan lugar al patrón de difracción. El refinamiento consiste en encontrar los valores óptimos de todos estos parámetros de manera que  $S_y$  adopte el valor mínimo

posible. La función expresada en la ecuación (2.6) no es lineal.

En el cálculo de la intensidad de los picos de difracción de rayos X, algunos de los factores físicos cualificados son la estructura cristalina, geometría de la celda unitaria, posiciones atómicas, vibraciones térmicas, tamaño de cristal, concentración, textura, mezcla de fases, microtensiones, condiciones instrumentales como el foco, la centralización y la monocromaticidad del haz y su absorción a través de la ecuación

$$y_{i,c} = \sum_j y_{i,j} = \sum_j S_j \sum_k L_{k,j} F_{k,j}^2 \phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A + y_{b,i} \quad (2.7)$$

Donde  $Y_{i,c}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$ ,  $y_{i,j}$  es la intensidad en el punto  $i$  debido a la fase  $j$ ,  $S_j$  es el factor de escala de la fase  $j$ ,  $K_j$  representa los índices de Miller, que producen la reflexión de Bragg en los planos de la fase  $j$ ,  $L_{k,j}$  son los factores de Lorentz, la polarización y el factor de multiplicidad,  $F_{k,j}^2$  es el factor de estructura,  $\phi_{k,j}(2\theta_i - 2\theta_k)$  es la función que describe el pico de difracción centrado el ángulo de Bragg  $2\theta_k$  de la fase  $j$ ,  $P_{k,j}$  es la función de orientación preferencial,  $A$  es el factor de absorción el cual depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción,  $Y_{b,i}$ , es la intensidad del fondo en el punto  $2\theta_i$  del patrón de difracción. Los cálculos para el factor de estructura indican la capacidad de la difracción de la celda unitaria y esta comprendido por el factor atómico de dispersión de los átomos en la fase  $j$  y la posición de los átomos en la celda unitaria, la cual depende de los índices de Miller de los planos de difracción, las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria, el desplazamiento cuadrático medio del átomo provocado por las vibraciones térmicas, además del coeficiente de temperatura isotrópico. Los picos de difracción del patrón observado se modelan a través de funciones como la Gaussiana, Lorentziana y Pseudo-Voigt. En estas funciones se determinan el ensanchamiento total y parcial de los picos del patrón de difracción. También se modela el fondo o background, el cual se origina debido a la presencia de fases amorfas en la muestra y a la fluorescencia producida. Este modelado se realiza mediante una interpolación lineal entre puntos seleccionados del patrón o por la utilización de una función de modelado. A la hora de refinar se utilizan varios criterios para el ajuste que nos indican el avance del mismo y ayudan a decidir si el modelo propuesto es correcto. Los criterios mas utilizados son el residuo de patrón pesado, el cual muestra el progreso del refinamiento, el valor esperado, el



cual refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición, el ajuste de bondad o chi cuadrado, el cual debe estar entre 1 y 1.3. El residuo del factor de Bragg, el cual indica la calidad del modelo en cuanto a datos cristalográficos de la celda unitaria. Los criterios mas importantes para juzgar la calidad de un refinamiento Rietveld son: el ajuste de los datos del patrón observado, en el cual se debe incluir la gráfica de las intensidades calculadas. Las intensidades observadas y las curvas de diferencia entre las mismas. Se debe dar sentido físico a los datos obtenidos en el refinamiento, además de ser consistente con los resultados de otras técnicas de caracterización.

El método Rietveld es útil para el refinamiento de las coordenadas de los átomos y de los factores de ocupación, para el análisis cuantitativo de las fases cristalinas, para el refinamiento de parámetros reticulares, el estudio de microdeformaciones y el análisis de texturas. [31]

Las cantidades físicas a refinar son:

- Tamaño medio de cristalito perpendicular y paralelo.
- Separación entre maclas.
- Desplazamiento de la superficie de la muestra con la relación a la superficie del portamuestras.
- Coeficiente de absorción.
- Ensanchamiento por microtensiones.
- Amplitud de oscilación térmica isotrópica y anisotrópicas de los átomos.
- Abertura del detector y radio del difractometro.

### **Parámetros para Determinar la Calidad del Refinamiento.**

Con el objetivo de tener una idea de la calidad del refinamiento en cualquier etapa del mismo, o determinar cuanto debemos detenerlo, por considerar que ya tienen una buena coincidencia entre el patrón calculado y el experimental, a continuación se da un listado de dichos parámetros.

$$R_f = \frac{\sum_i |l_{oi}^{\frac{1}{2}} - l_{ci}^{\frac{1}{2}}|}{\sum_i l_{oi}^{\frac{1}{2}}} \quad (2.8)$$

Este es el llamado factor R de estructura, siendo  $l_{oi}$  y  $l_{co}$  la intensidad observada y experimental en el punto  $i$  del difractograma y la intensidad calculada en el mismo punto, un valor adecuado de este valor es de 0.1 que significa una diferencia de 10 % entre las intensidades.

$$R_B = \frac{\sum_i |l_{oi} - l_{ci}|}{\sum_i l_{oi}} \quad (2.9)$$

es el factor de Bragg.

$$R_{wp} = \left[ \frac{\sum_i W_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_i W_i y_{oi}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.10)$$

es factor R del patrón pesado, siendo  $y_{oi}$  y  $y_{ci}$  las intensidades observadas y calculadas respectivamente y  $W_i = 1/y_{oi}$

$$R_e = \left[ \frac{N - P}{\sum_i W_i y_{oi}^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Es el factor R esperado, siendo N el número de datos y P el número de parámetros del refinamiento.

$$S = \left[ \frac{S_y}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[ \frac{\sum_i (y_{oi} - y_{ci})^2}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

Es el llamado indicador de Bondad del refinamiento o Chi-Square ( $\chi^2$ ) [28].

### 2.3.3. Caracterización Morfológica: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del Microscopio Electrónico de Scanning (SEM) o de barrido, en el año 1965. Sin embargo, los conceptos básicos para este tipo de microscopía fueron propuestos por Knoll en 1935, tres años después de que Ruska y Knoll lo hicieran para el microscopio electrónico de

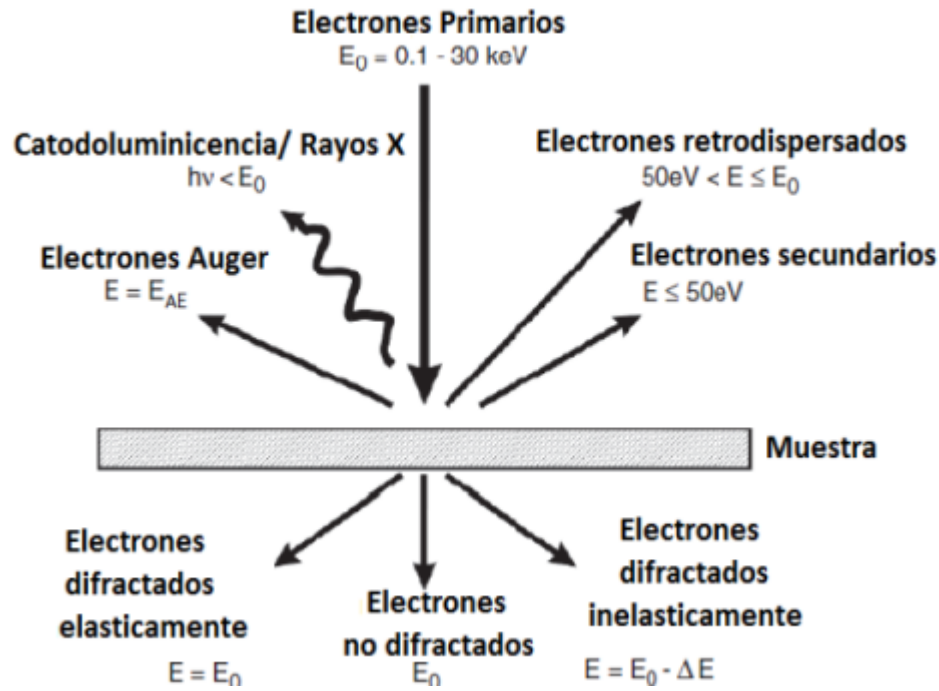


Figura 2.8: Tipo de radiaciones resultantes de la interacción del haz de electrones con la superficie [32].

transmisión (TEM). Mientras que en el desarrollo de este último se hicieron grandes y rápidos progresos hasta el punto de que en 1939. Siemens y Halske comercializaron el primer TEM, la microscopía de barrido tendría que esperar hasta que en 1965, la Cambridge Instrument Co. lanzara el primer SEM. Desde entonces hasta la fecha, este tipo de microscopía ha avanzado rápidamente constituyéndose en una técnica imprescindible en distintos tipos de estudio, tanto sobre material biológico como en el campo inorgánico[32].

De todas las clases de radiación mostradas en la figura 2.8, existen dos que son relevantes en el caso de la microscopía electrónica. La primera corresponde a la emisión de electrones secundarios, que son generados cuando el haz de electrones golpea o perturba la banda de conducción de los átomos. A este tipo de radiación se le adjudican valores bajos de energía ( $E \leq 50 \text{ eV}$ ), los cuales producen imágenes de la topografía del material, ya que la distancia máxima por debajo de la superficie del material de la que pueden ser emitidos es muy pequeña (típicamente del orden de

nanómetros) y su origen es muy cercano al punto de impacto del haz de electrónico. La segunda corresponde a los electrones retrodispersados, que se consideran dispersiones elásticas de los electrones pertenecientes al haz incidente, los cuales asocian valores altos de energía (cientos de eV) y cuya dispersión está fuertemente asociada al número atómico del átomo golpeado por el haz.[33]

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de  $10^{-7}$  Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) desde unos 25.000 - 50.000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual. Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde aproximadamente  $10^{-14}$  Å hasta unos  $10^{-10}$  ó  $10^{-12}$  Å. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de  $10^{-14}$  Å supone una emisión de 1015 e-/seg, mientras que en la definitiva, de  $10^{-12}$  Å, es de 6.106 e-/seg.

El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta movilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen e- secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un "scintillator", donde cada e- dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de nodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de e- secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e- secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos e-. Los e- secundarios, finalmente, previo paso por un videoamplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen.

En el caso de los materiales tipo compósitos, la técnica SEM se usara para ver la porosidad del material, los tamaños de grano y la posible formación de clusters de un mismo material que faciliten el transporte eléctrico en el compuesto.

#### **2.3.4. Caracterización Morfológica: Espectroscopía de Energía de Dispersión de Rayos X (EDX).**

El principio de la espectroscopía de energía de dispersión de rayos X, es la intensidad característica de las líneas o del espectro de emisión de líneas de rayos X para cada elemento en particular. Debido a que la configuración electrónica de cada elemento es diferente, las emisiones características de radiación de rayos X son particulares para cada elemento de la tabla periódica y por consiguiente, la radiación de energía presenta una proporcionalidad con la concentración de cada elemento presente en la muestra analizada. Es de anotar, que las transiciones posibles, dependen de la disponibilidad de electrones en un nivel de energía del átomo en particular; es por eso que unas transiciones son más probables que otras. Otra de las bases fundamentales de esta técnica es que el detector debe tener la capacidad de separar la radiación de rayos X en pulsos electrónicos discretos lo que posibilita la separación o identificación de las transiciones de los electrones en los diferentes niveles energéticos, adicionalmente, debe absorber la radiación de rayos X de una forma eficiente, con el fin de que el pulso de corriente eléctrica correspondiente a la señal de salida, sea proporcional o una medida lo más exacta posible a la energía de los electrones que llegan al mismo.

Para el caso del EDS, la energía de los rayos X incidentes causa un cierto número de ionizaciones que crean un electrón de conducción por cada evento de ionización. Los electrones creados por cada fotón (rayos X) son casi instantáneamente capturados por efecto de un voltaje aplicado. Estos electrones son integrados por un amplificador de señales con salida de pulsos con una altura proporcional a la energía de un fotón que lo originó, estos pulsos de salida son medidos y contados por un analizador multicanal (AMC). Con estas señales se construye un espectro de número de cuentas de rayos X contra energía de los rayos X y el espectro se puede desplegar en imagen o en impresión. El detector se mantiene a baja temperatura mediante nitrógeno líquido. Con este tipo de análisis no todos los elementos pueden ser analizados, para el caso del EDS utilizado, solo se puede analizar desde el carbono[33].

### 2.3.5. Caracterización Magnética: Medidas de Magnetización en Función de la Temperatura

Las medidas de magnetización en función de la temperatura se efectuaron usando un magnetómetro VSM (Vibrating Sample Magnetometer) o Magnetómetro de Muestra vibrante, que desde su invención en 1956, se ha convertido en una de las técnicas más usadas tanto en laboratorios de investigación básica como en ambientes de producción, dada su capacidad de medir las propiedades magnéticas básicas de materiales como función del campo magnético DC externo, la temperatura y el tiempo. Los magnetómetros son una ingeniosa combinación de uniones superconductoras que permiten detectar campos magnéticos tan minúsculos que pueden llegar a ser hasta de un cuanto de flujo magnético. Estos magnetómetros constan de un sensor SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) para la medición de momentos magnéticos bajo diferentes condiciones experimentales (temperatura, frecuencia, etc) y con base en los cuales se deducen tanto la magnetización  $M$ , como la susceptibilidad magnética  $\chi$ .

Las técnicas de caracterización magnética se puede dividir principalmente en dos tipos: medición de la fuerza sobre un material en un campo magnético y medición de inducción magnética en la vecindad de la muestra. Aunque por muchos años se han usado las técnicas de fuerza en los laboratorios, siendo la balanza de Faraday la más representativa; dichas técnicas dificultan la observación de la magnetización en un campo verdaderamente uniforme debido a que el gradiente del campo es esencial para la producción de la fuerza. Además dichas técnicas no son fácilmente adaptables a rutinas de medición de magnetización versus campo aplicado. Todas las técnicas de inducción involucran la medición de un voltaje inducido en una bobina por un cambio de flujo ocasionado por la variación del campo magnético aplicado, la posición de la bobina, o la posición de la muestra. [34].

Un magnetómetro de muestra vibrante mide el momento magnético de una muestra cuando ésta vibra en presencia de un campo magnético estático, a partir del cual se puede determinar la magnetización y la susceptibilidad magnética. La magnetización de una muestra se obtiene mediante la medición del momento magnético de la muestra, ya sea en función del campo aplicado o en función de la temperatura, y luego dividiendo el valor del momento entre el volumen o la masa de la muestra

utilizada. La muestra se magnetiza por medio de un campo magnético constante y luego se mide el momento magnético. La medida de momento magnético en función del campo aplicado se puede realizar partiendo de un campo cero, subiendo hasta el valor máximo, disminuyendo este campo hasta invertirlo y luego volver a cero, de esta forma se busca obtener la curva de histéresis del material. La medida de momento magnético en función de la temperatura se puede realizar por medio de varios procedimientos conocidos como Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC). En la técnica ZFC, la muestra se enfría hasta bajas temperaturas en ausencia de campo magnético, luego se aplica un campo y se va aumentando la temperatura mientras se realiza la medida. En el procedimiento FC el sistema se enfría en presencia de un campo y se puede realizar la medida tanto durante el enfriamiento (FCC: Field Cooled Cooling), como durante un posterior calentamiento (FCW: Field Cooled Warming)[33].

### **Magnetización Zero Field Cooled (ZFC) y Field Cooled (FC)**

En el estudio de sistemas magnéticos compuestos por nanopartículas, las medidas de magnetización ZFC-FC son de interés relevante y constituyen un método independiente de los análisis de relajación temporal en el estudio de las características fundamentales de la dinámica de la magnetización lejos del equilibrio termodinámico. Las mediciones de magnetización de enfriado sin campo magnético aplicado (Zero Field Cooling, ZFC) y magnetización de enfriado con campo magnético aplicado (Field Cooling, FC), indican con precisión la temperatura media de bloqueo dando información acerca del perfil de la distribución de tamaños e interacciones entre partículas.

En el inicio de un experimento ZFC, el momento magnético de cada átomo se encuentra congelado al azar en el eje fácil de una partícula. Debido a que las partículas no se encuentran alineadas en ninguna dirección preferencial, la magnetización neta es pequeña, una vez aplicado el campo. A medida que se aumenta la temperatura, se observa un aumento de la magnetización neta porque la energía térmica libera, los espines y estos giran su alineación desde el eje fácil de las partículas lo que les permite alinearse al campo aplicado.

En un sistema superparamagnético, la magnetización neta aumenta hasta lograr un máximo a la temperatura (TB) y luego decrece con el aumento de la temperatura, debido a que las fluctuaciones térmicas disminuyen el alineamiento producido por el campo y la magnetización decrece. El pico o el máximo en la curva de magnetización es conocido como Temperatura de bloqueo TB y es el punto de transición entre el comportamiento ferromagnético al superparamagnético.

Por otro lado los datos FC para los que la muestra es enfriada en presencia de un campo magnético, nos proporcionan información sobre las interacciones entre partículas de sistemas fuertemente acoplados debidos a fuertes interacciones, los momentos magnéticos se estabilizan en su alineamiento inicial e impiden el alineamiento con el campo aplicado. De forma general en un experimento FC la magnetización neta en los sistemas magnéticos aumenta fuertemente a medida que disminuye la temperatura[34].

### **Proceso Zero Field Cooled en Superconductores**

Para un proceso ZFC, en un principio, al enfriarse son campo externo, tanto  $M$  como  $H$  serian cero. Cuando se aplica un campo, el superconductor se encuentra en estado Meissner, y se producen unas corrientes para apantallar el campo.

Un aumento de campo provocará un aumento de  $B_z$ , y al ser  $J_c$  constante se producirá un aumento de la profundidad de penetración  $\rho$ , aunque manteniéndose el  $f$ =gradiente de campo constante, ya que es igual a  $J_c$ . el límite esta cuando  $\rho = a$ , es decir al radio del cilindro. El campo penetra hasta el centro de la muestra, por lo que decimos que esta saturada, ya que no se puede inducir mas corrientes. El campo sigue aumentando, pero el gradiente se mantiene constante.

Si ahora se disminuye el campo aplicado, el superconductor reacciona de manera que compense este cambio, induciendo corrientes que circulan en sentido contrario, empezando por los extremos. Según sigue disminuyendo el campo, las corrientes se van invirtiendo, hasta anularse el campo en los extremos. Esto continuará, haciéndose el campo negativo.

Si el campo exterior se retira, las corrientes continuaran estando indefinidamente,



ya que al no haber resistencia eléctrica no se disipan en forma de calor. Por lo tanto, el material queda magnetizado convirtiéndose en un imán permanente mientras se mantenga refrigerado. Este sistema se utiliza para la construcción de imanes permanentes de campo muy alto. Se ha llegado a campos remanentes hasta de 4T.

En el estado Meissner, la relación entre  $M$  y  $H$  es una recta de pendiente menos uno (-1). Esto ocurre hasta que  $H$  llega al valor de  $H_{c1}$ , el cual es bastante pequeño, donde comienza a penetrar en el interior del material. Este campo se va introduciendo linealmente, aumentando poco a poco, y la magnetización disminuyendo (ya que tiene signo negativo) hasta la saturación, ya que el área de la curva de magnetización va aumentando en valor absoluto hasta llegar a un máximo. En este momento un aumento de campo no implica una variación de magnetización, ya que el área de está permanece constante, las corrientes circulan por todo el material.

Una disminución del campo externo crearía ahora una serie de corrientes que circulan en el otro sentido para compensarlo. Esto implica la aparición de una magnetización en los extremos de signo positivo, que iría aumentando hasta llegar nuevamente a la saturación. Un aumento del campo repetiría el ciclo, pero esta vez la vuelta es diferente a la inicial, ya que el superconductor no se encuentra en estado Meissner, sino que existe campo en su interior. En esta curva de magnetización, la histéresis de los materiales superconductores es muy clara y es la responsable de su comportamiento peculiar[35].

### **Proceso Field Cooled para un Superconductor.**

Si por el contrario, existe campo externo al enfriarlo, estaremos en el estado Field Cooled y el campo penetra totalmente en el interior de material. En este último caso tendríamos un campo constante, y por tanto las corrientes serían nulas. Si vamos disminuyendo el campo aparecerán corrientes en los extremos que se opondrían a esta variación, introduciéndose más en el superconductor a medida que el campo se hace menor en los extremos. Cuando el campo se anula, las corrientes persisten, y el superconductor permanece magnetizado al igual que en el caso anterior.

La curva de magnetización es similar al caso ZFC, aunque con unas condiciones iniciales distintas. Ahora se empezaría con un campo atrapado que es el máximo, y

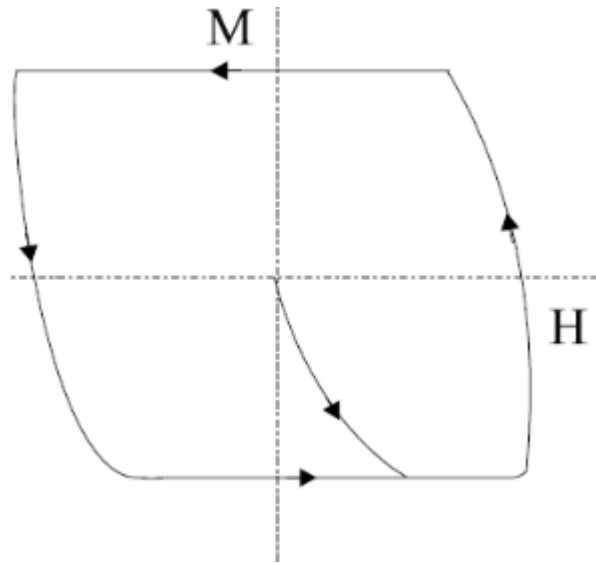


Figura 2.9: Ciclo de histéresis de un superconductor para el proceso ZFC.

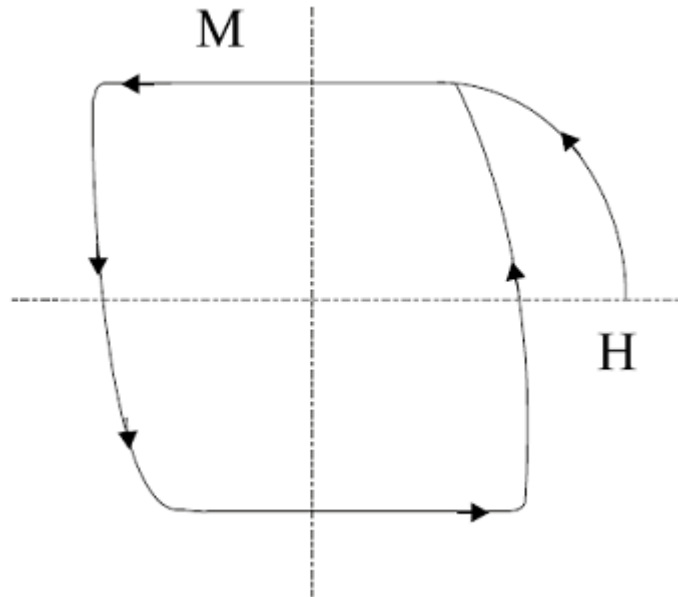


Figura 2.10: Ciclo de histéresis de un superconductor para el proceso FC

se iría disminuyendo, apareciendo magnetización que iría aumentando hasta llegar a una nueva saturación. Otra disminución de  $H$ , implicaría otro aumento de  $M$ , pero esta vez por un camino distinto al anterior.

El principio de funcionamiento del VSM es la Ley Inducción de Faraday, la cual nos dice que un campo magnético variable producirá un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y por ende nos brinda información acerca del campo magnético. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán o SQUID.

El magnetómetro SQUID debe su nombre al sensor de flujo magnético llamado SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) que posee en su equipamiento. Además se debe señalar que el SQUID es un magnetómetro que utiliza los llamados métodos de inducción, es decir mide el voltaje inducido por una variación de flujo magnético generado por una muestra problema en un sistema de bobinas captadoras, obteniéndose información de la magnetización ( $M$ ) y la susceptibilidad ( $\chi$ ) de pequeñas muestras sobre un amplio rango de temperatura (de 50K a 350K) y campos magnéticos de 0 a 3T para el Caso del VSM usado en este trabajo.

El magnetómetro SQUID se caracteriza por poseer un motor de paso que hace que la muestra problema, que posee una magnetización, se mueva a lo largo de un eje vertical a una bobina y excita el campo magnético alterno que es producido por una bobina primaria (bobina de excitación), que es alimentada por una corriente alterna, la inducción del voltaje producido es captado por una bobina secundaria (bobina de captación). Es importante resaltar que, en teoría, en ausencia de muestra la inducción mutua entre el primario y el secundario debe ser idéntica y por ello no debe haber fuerza electromotriz inducida en el secundario; sin embargo debido a la dificultad de construir dos bobinas idénticas, los coeficientes de inducción mutua serán diferentes y en ausencia de muestra hay una fuerza electromotriz diferente de cero, y por lo tanto debe existir un factor de corrección[35].

### 2.3.6. Caracterización Eléctrica

Al aplicarse un campo eléctrico a un material aislante éste no debería dejar pasar la corriente a través de él, ya que su resistencia debe ser infinita, sin embargo no es así, pues ellos dejan pasar una pequeña corriente a la que normalmente se le denomina corriente de fuga volumétrica. La corriente de fuga volumétrica tiene dos componentes bien definidas: la corriente de conducción volumétrica (ICV) y la

corriente de polarización o de desplazamiento (IS). La magnitud de la corriente de conducción volumétrica que puede llegar a circular por un material aislante, de una forma geométrica cualquiera, la determina su resistencia volumétrica.

La resistividad volumétrica del material es el parámetro físico que caracteriza al material aislante, pues la resistencia depende de las dimensiones físicas del cuerpo aislante. En los materiales aislantes sólidos, además de la corriente volumétrica, por la superficie de ellos circula una corriente de fuga superficial (IS). Es de destacar que la resistividad superficial no constituye una propiedad intrínseca del material aislante ya que ella depende de las condiciones ambientales. Así por ejemplo, dos cuerpos aislantes idénticos situados en condiciones ambientales diferentes tendrán diferentes resistividades superficiales. Tanto la corriente volumétrica de conducción como la superficial se caracterizan por su naturaleza resistiva y ellas traen aparejado el desplazamiento de las cargas libres que dan lugar a ellas. La circulación de estas corrientes da origen a pérdidas de energía en forma de calor debido al efecto Joule.

Además del desplazamiento de las cargas libres que dan lugar a la corriente de conducción volumétrica, bajo la influencia del campo eléctrico las cargas eléctricas ligadas del material aislante se desplazan en la dirección que les impone la fuerza electrostática generada por el campo eléctrico, dando así origen a una corriente eléctrica denominada corriente de polarización ya que es motivada por el fenómeno de polarización.

Debido al desplazamiento de las cargas ligadas y a la formación y orientación de los dipolos eléctricos, en el material aislante se presenta una acumulación de energía, la que se libera una vez que desaparece el campo, por lo que se dice que esta corriente es de naturaleza reactiva y adelanta a la tensión un ángulo cercano a los  $90^\circ$ .

Para campos de corriente directa esta corriente va disminuyendo con el tiempo a medida que las cargas van ocupando la nueva posición que les impone la fuerza electrostática generada por el campo eléctrico y que actúa sobre cada una de ellas. Esto ocurre después de determinado tiempo, específico para cada material, que está determinado por la constante de tiempo del material. Una vez que cesa esta corriente por el material aislante sólo se mantienen circulando las corrientes de conducción volumétrica y de conducción superficial para el caso de los aislantes sólidos. Para campos de corriente alterna la dirección del desplazamiento de las cargas ligadas

cambiará con la polaridad del campo, dando lugar así a una corriente alterna de un valor efectivo dado.[36]

La resistividad volumétrica se define como la resistencia eléctrica a través de un cubo de material aislante. Cuando expresada en ohm-cm , sería la resistencia eléctrica a través de un cubo de un centímetro de material aislante. Si se expresa en ohm-pulgadas, sería la resistencia eléctrica a través de una de una pulgada cubo de material aislante.

El equipo realiza el siguiente calculo y muestra la resistividad superficial de la muestra.

$$\rho_v = \frac{\kappa_v}{\tau} R \quad (2.13)$$

Donde:  $\rho_v$  = resistividad volumétrica,  $\kappa_v$ = El área efectiva del electrodo base (guarded electrode ) para la disposición de electrodos empleada,  $\tau$ = espesor medio de la muestra ( mm),  $R$  medida de la resistencia en ohms ( $V/I$ ).

Para electrodos circulares.

$$\kappa_v = \pi \left( \frac{D_1}{2} + B \frac{g}{2} \right)^2 \quad (2.14)$$

donde:  $D_1$ = diámetro exterior del electrodo base (guarded electrode),  $g$ =Distancia entre el electrodo base (guarded electrode) y el electrodo de anillo,  $B$ = coeficiente de área efectiva.

La resistividad volumétrica se mide por la aplicación de un potencial de voltaje a través de los lados opuestos de la muestra aislante y midiendo la corriente resultante a través de la muestra como se ve en la figura 2.11 .

En un caso más general, al estudiar fenómenos eléctricos en un punto específico de la muestra, en cambio de la diferencia de potencial  $V$  y la corriente  $I$  se usa el campo eléctrico  $E$  y la densidad de corriente  $J$ . Se puede definir una densidad de corriente eléctrica en ese conductor como  $J = \frac{I}{A}$ , donde  $A$  es el área de la sección transversal de la muestra [37].

La densidad de corriente eléctrica en el material está relacionada con el campo eléctrico aplicado a través de la ley de Ohm en su forma más general  $E = \rho J$  , donde  $\rho$  es la resistividad eléctrica del material, el campo eléctrico es  $E = V/l$ , así al

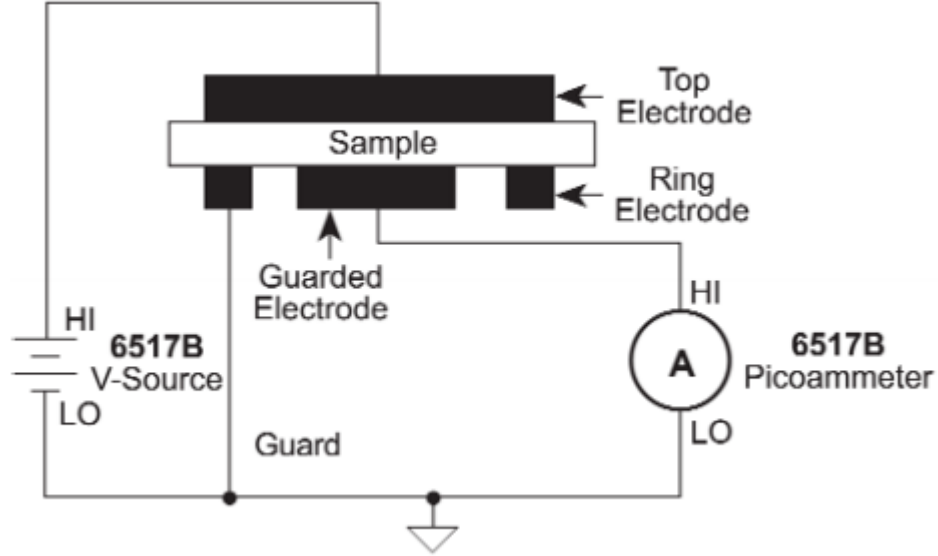


Figura 2.11: Técnica de medición de la resistividad volumétrica.

reemplazar en  $E$

$$\frac{V}{l} = \rho J = \rho \frac{I}{A} \quad (2.15)$$

resultando

$$\rho = \frac{VA}{Il} \quad (2.16)$$

## 2.4. Materiales Superconductores

El fenómeno de la superconductividad nació en Holanda, en el laboratorio Leiden, gracias a H. K. Onnes, el cual pidió a Gilles Holst que estudiara los materiales a muy baja temperatura. en 1910 Holts estudió la resistencia a baja temperatura en el Platino y en el Oro, sin llegar nunca a cero, pensando que esto se debía a las impurezas en los metales, así que buscó un material lo suficientemente puro para determinar su resistencia a baja temperatura.

El primer material en mostrar el fenómeno de la superconductividad fue el mercurio, ya que puede ser purificado por licuefacción y enfriado gracias a la también

licuefacción del helio, el cual mostró a una temperatura muy cercana al cero absoluto la desaparición total de la resistividad, como se puede ver en la figura 2.12, observándose una transición abrupta alrededor de 4,2 K. También se observó que este fenómeno no tiene conexión con las impurezas del material, ya que agregando al mercurio cantidades importantes de impurezas, se observa un efecto pequeño en la transición de la superconductividad a pesar que la resistencia del estado normal se incrementa considerablemente. En 1912 se descubre la superconductividad del estaño a 3.8 K, y del plomo a 7.2 K, observándose una respuesta al campo magnético crítico y de temperatura crítica. K. H Onnes consigue la licuefacción de gas de helio, por el cual se hace acreedor al premio Nobel de Física en 1913.

De acuerdo a su comportamiento en un campo magnético los superconductores se dividen en tipos I y II, las muestras hechas con elementos puros excepto el niobio, exhiben comportamiento tipo I con una exclusión total del campo magnético  $B$  de adentro de la muestra, también pierde la superconductividad, al aplicarle un campo magnético inducido conocido como campo crítico  $B_c$  es decir experimentan una transición abrupta de la imanación diamagnética cuando el campo magnético externo supera el campo crítico. El valor de  $B_c$  en este tipo de superconductores es pequeño ( $\approx 10^2$  gauss). los superconductores tipo II presentan una región donde el campo magnético penetra parcialmente el material hasta que por encima del llamado campo crítico 2  $B_{c2}$  se torna normal, con valores altos de la resistividad eléctrica en estado normal, es decir en materiales en los que el camino libre de los electrones en estado normal es pequeño. También poseen propiedades superconductoras hasta  $B_{c2} \approx 10^5$  G.

No se ha podido medir una resistencia finita para temperaturas menores que la crítica en el estado superconductor. El método mas sensible para detectar una pequeña resistencia es observar el decaimiento de una corriente en una espira cerrada. siendo  $R$  la resistencia de la espira y  $L$  la inductancia, entonces la corriente debería decaer constantemente según  $\tau = L/R$ , no fue posible observa ningún decaimiento en una corriente persistente en un lazo durante un período prolongado , lo que permitió establecer un limite superior de alrededor  $10^{-26}\Omega m$  para la resistividad de los superconductores, la cual comparada con la resistividad del cobre a temperatura ambiente en muy baja ( $10^{-8}\Omega m$ )

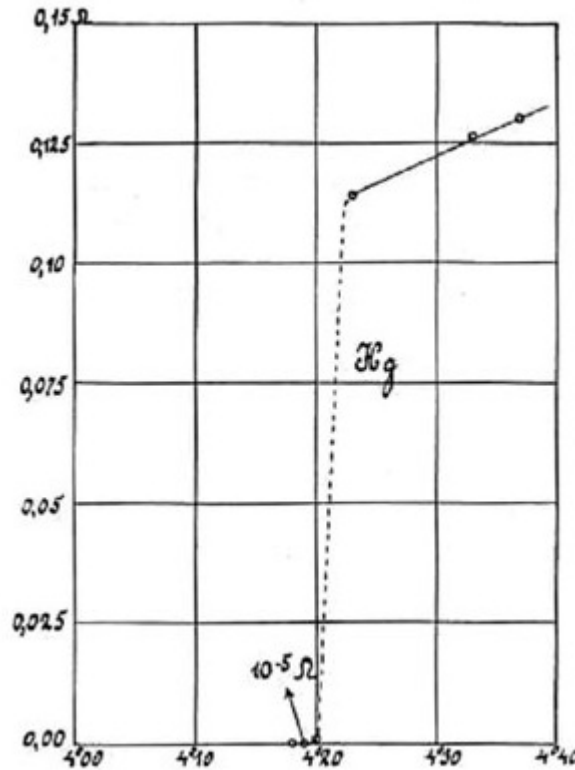


Figura 2.12: Gráfico histórico del 26 de octubre de 1911, en el que se representa la “resistencia” (en “ohmios”) en función de la “temperatura” (en “kelvin”) del mercurio, mostrando la transición al “estado superconductor” a 4.20 K. Por este hallazgo Kamerlingh Onnes recibió el Premio Nóbel de Física en 1913.

Actualmente se conocen tanto metales como aleaciones con propiedades superconductoras, resaltando los compuestos con tierras raras, siendo los de mayor temperatura crítica los de valencia 3, 5 y 7. la aleaciones superconductoras se pueden dar en tres diferentes tipo:

- Aleaciones de dos superconductores.
- Aleaciones de un conductor y un superconductor.
- Aleaciones de dos conductores normales.



Experimentalmente se ha comprobado que la estructura cristalina tanto en metales como en aleaciones repercute directamente en la superconductividad de material, es decir un mismo material con diferente ordenamiento cristalino, puede presentar o no superconductividad, por ejemplo el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  tiene una estructura tetragonal y no presenta superconductividad, mientras que el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  tiene una estructura ortorrómbica y presenta efecto superconductor.

### **Propiedades Magnéticas de los Superconductores tipo I y tipo II**

Meissner y Ochsenfeld en 1933 investigaron sobre la variación de un campo magnético en las vecindades de un superconductor y descubrieron que la distribución del campo era consistente con un campo nulo dentro del superconductor el cual se conoce como efecto Meissner, y se debe a que las corrientes conocidas como corriente de apantallamiento que fluye por la superficie del conductor de tal forma que que generan un campo igual y opuesto al aplicado.

En la figura 2.13 puede apreciar que en un superconductor tipo I la exclusión se produce bruscamente en todo el material para  $B < B_c$ , para campos mas altos el flujo penetra en la muestra y se destruye el estado superconductor, sus principales características es que tienen temperaturas criticas bajas y se presentan para elementos puros.

En cambio para los superconductores tipo II las líneas de campo penetran parcialmente entre los campos  $B_{c1}$  y  $B_{c2}$ . Las líneas de flujo se rodean de vórtices de corriente, los cuales penetran el material en cuantos de flujo llamados vórtices de Abrikosov con un valor aproximado de  $\Phi = 2.07 \times 10^{-15}$  Wb. En esta zona se origina una resistencia al flujo de corriente producida por la interacción de la red de vórtices y la corrientes. Por encima de  $B_{c2}$  el material pierde la superconductividad pasa al estado normal. Tienen temperaturas críticas más altas que los tipo I. Por lo general son aleaciones sin embargo hay excepciones con algunos elementos metálicos.

Este tipo de superconductores dieron la existencia de otra propiedad característica, la distancia o longitud de coherencia ( $\xi$ ), la cual fue descubierta por Ginzburg y Landau, definiéndola como la distancia mínima sobre la cual puede establecerse el orden superconductor. Un material en estado mixto no pasa abruptamente del estado

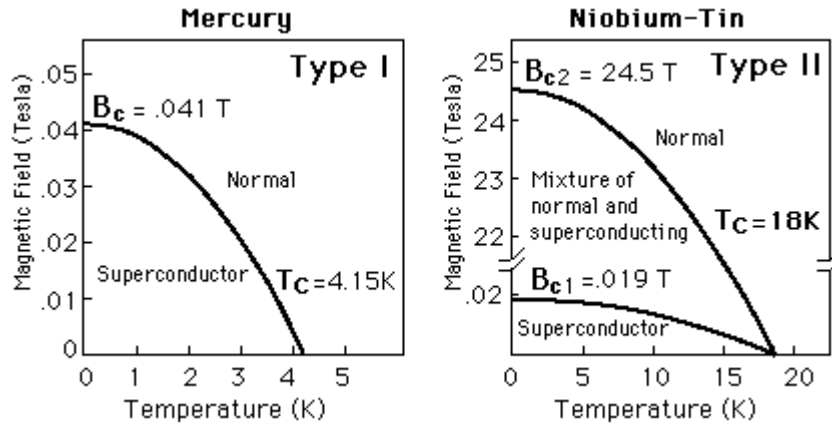


Figura 2.13: Superconductores tipo I y II [50]

normal al estado superconductor, sino que lo hace gradualmente, esta es la longitud de coherencia. Con esto se puede distinguir adecuadamente los superconductores tipo I de tipo II, si la longitud de coherencia es mayor a la profundidad de penetración el material es tipo I, de lo contrario es tipo II. En la figura 2.13 se representa la distancia dentro y fuera del superconductor (ejes  $x$  positivos y negativos respectivamente) y los parámetros del orden superconductor  $\Psi$  y el valor del campo magnético crítico aplicado  $H_c$ .

El primer compuesto superconductor tipo II estuvo formado por una aleación de bismuto y plomo (1930) elaborado por W. Hass y J. Voogd, sin embargo fue reconocido como superconductor años después que se descubriera el efecto Meissner. Los superconductores tipo II, son también conocidos como superconductores duros.

Con excepción el vanadio, tecnecio y niobio, los superconductores tradicionales están contruidos por compuestos metálicos y aleaciones como en el caso de las perovskitas, las cuales llegan a tener temperaturas críticas más altas que los superconductores tipo I, a través de un mecanismos que es objeto de estudio. El movimiento de los vórtices puede impedir el flujo de electrones, por tanto conocer como es su dinámica y su distribución a diferentes temperaturas y bajo la influencia de distintos campos magnéticos es de gran interés y objeto de numerosas investigaciones con el fin de poder comprender y controlar mejor el efecto superconductor.

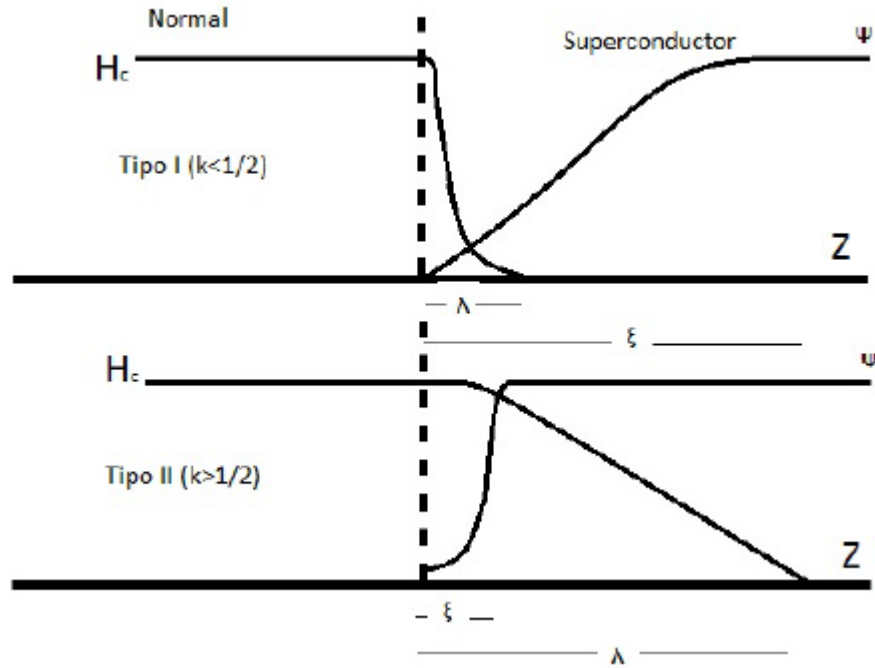


Figura 2.14: Comportamiento de la longitud de coherencia ( $\xi$ ) y la longitud de penetración ( $\lambda$ ) en la zona de transición de estado normal a superconductor en superconductores tipo I y II

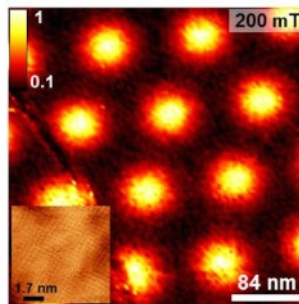


Figura 2.15: Imagen de la red de vórtices para un campo de 0.2 T aplicado paralelo al eje-c en  $\beta - Bi_2Pd$  tomada a 150 mK. El inset muestra una imagen de topografía donde se observa la red cuadrada de átomos de Bi en el plano-ab.[54]

### **Superconductores de Alta Temperatura Crítica (HTSC)**

En los primeros años de la década de los 60, la superconductividad vio como aumentó el valor de  $T_c$ , al pasar de  $\approx 4.2$  K a 23 K, en la que hoy llamamos superconductividad clásica. a partir de 1986 se desarrollaron mucho materiales con  $T_c$  superiores a 30 K, llamados de alta  $T_c$  cuya física se trata de comprender a través de la teoría BCS. La aplicación de esta nueva familia de superconductores es muy variada, sin embargo existen algunas dificultades que limita el total aprovechamiento de estos, sin embargo su principal virtud es la generación de campo magnéticos grandes.

En la actualidad ya se tienen superconductores que alcanzan  $T_c \approx 138$  K y se prevé, como un límite futuro una  $T_c$  de 200 K para cupratos formados a partir de capas de óxidos de cobre. Todos los superconductores de alta temperatura crítica están formados por óxidos, como el  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , el cual tiene una  $T_c = 92$  K y se le llama superconductor 1-2-3 debido a su estequiometría. El itrio puede ser reemplazado por cualquier otro elemento de la familia de las tierras raras, a través de la formula general  $ReBaCuO$ , donde Re hace referencia a tierra rara (Rare Earth), obteniéndose de aquí el compuesto  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , el cual es objeto de estudio en este trabajo. La estructura de este tipo de compuesto es triple perovskita en el eje vertical con vacancia de Oxígenos, cristalizando en una estructura tetragonal u ortorrómbica, dependiendo si  $\delta \geq 0$ .

Otro compuestos basado en el sistema bismuto- estroncio- calcio- oxido de cobre ó mercurio - bario- calcio- oxido de cobre, tienen un comportamiento similar. en este ultimo la temperatura critica de la fase superconductora es de  $133^\circ$  K. Este incremento de la temperatura critica es fundamental ya que licuar helio es muy costoso, por tanto al tener superconductores con una temperatura crítica mas alta se puede usar nitrógeno liquido, el cual es más barato de licuar, ahorrando no solo dinero si no también energía, posicionando los dispositivos superconductores en un nivel competitivo en el sector industrial.

Se considera superconductor de alta temperatura critica cuando este supera los  $30^\circ$  K, el cual es el límite teórico de los superconductores clásicos. Los que más tienen interés son aquellos que superan los  $77^\circ$  K, que es la temperatura de ebullición del nitrógeno

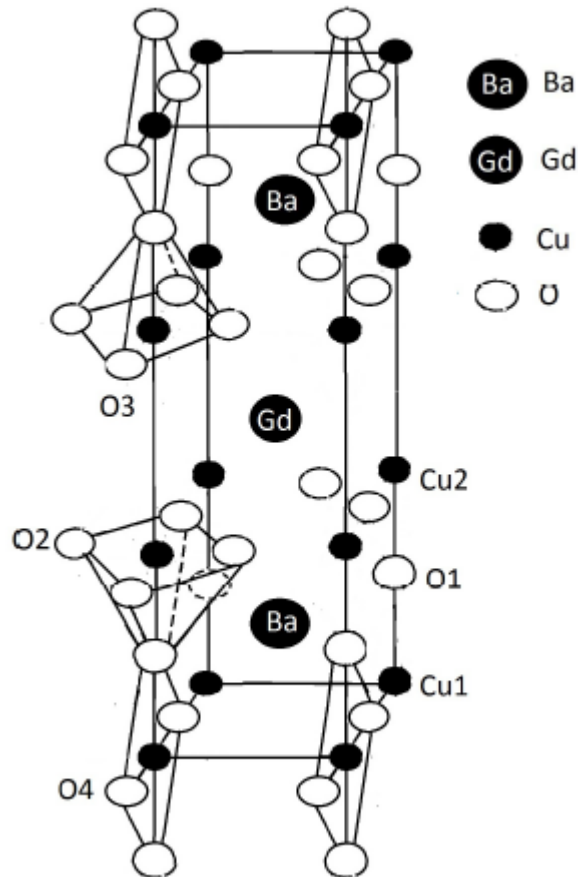


Figura 2.16: Celda unidad de la estructura  $GbBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  [13]

líquido.

Los principales inconvenientes en los superconductores de alta temperatura crítica son muy frágiles y su granularidad no permite conducir grandes cantidades de corriente en presencia de campos magnéticos. También son poco dúctiles lo que dificulta la fabricación de cables.

Una de las características para que un material sea considerado superconductor es que sea un conductor perfecto, el cual ofrecería una resistencia nula al paso de la corriente.

En un conductor perfecto en el interior de un campo magnético, el flujo magnético es

$$\phi = \int_S B dS \quad (2.17)$$

Si se produce un cambio por efecto de la ley de Lenz,  $f.e.m = -d\phi/dt$ , cuando el campo cambia se producen corrientes inducidas que circulan creando un campo magnético opuesto para compensar la variación del campo de acuerdo a la ley de Faraday  $f.e.m = RI - L \frac{dl}{dt}$  [38].

### Efecto Meissner-Ochsenfeld

En 1933 Meissner y Ochsenfeld midieron la distribución del flujo magnético en el exterior de los materiales superconductores, esperando que a medida que la temperatura disminuía por debajo de la temperatura crítica, el campo quedara atrapado como en el caso de un conductor perfecto, sin embargo esto no sucede. El material en este estado se vuelve diamagnético, cancelando todo el flujo en el interior, incluso cuando se enfrían en presencia de campo. Este hecho demostró que los superconductores no solo poseían una conductividad perfecta, sino que tienen una propiedad que un material con resistencia nula no posee. En un superconductor tipo I, el campo magnético en su interior no existe.

Para poder expulsar el campo en su interior, el superconductor crea unas corrientes en su superficie, llamadas corrientes de apantallamiento las cuales aparecen únicamente cuando hay un campo magnético externo al material, creando otro campo en dirección opuesta al interior, dando como resultado la formación de un campo nulo en el interior. Como no puede existir campo en el interior, y las corrientes son fuente de campo magnético, las corrientes no puede atravesar el material, por lo que fluyen por la superficie, haciendo que la medida de éstas en muchos casos sea un problema. solo en casos muy espaciales de geometría y con campo aplicado es posible calcular estas corrientes de apantallamiento.

En realidad las corrientes de apantallamiento no pueden fluir únicamente en la superficie del material, si esto ocurriera, existiría una capa de líneas de corriente con espesor nulo, lo que implicaría que la densidad de corriente fuera infinita, lo que es físicamente imposible, lo que causaría un salto brusco de campo entre el interior y el

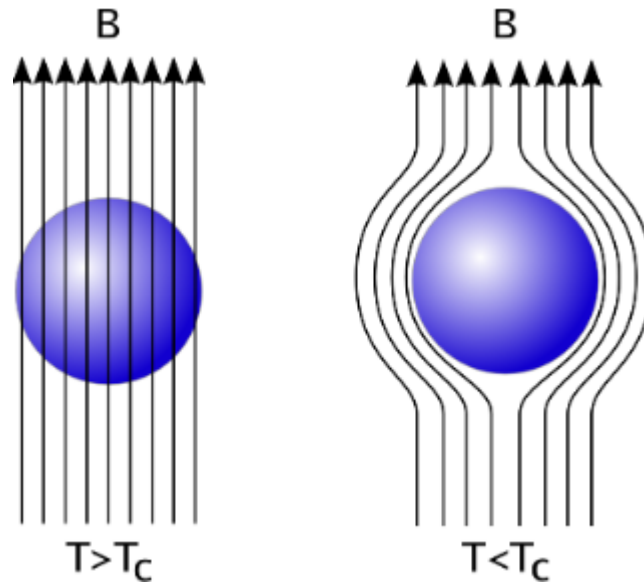


Figura 2.17: Efecto Meissner.

exterior. Por tanto las corrientes de apantallamiento fluyen por una capa muy fina de la superficie cuyo espesor es del orden de  $10^{-7}\text{m}$  según el superconductor. [7]

## 2.5. La Teoría de Percolación

La teoría de percolación ha sido inspirada en el proceso sencillo de elaboración de café en una cafetera percoladora, el cual en principio es el flujo del agua a través de un medio poroso. En términos más generales podría decirse que es la transmisión de una propiedad a través de un medio, donde se toman en cuenta las propiedades del medio. El uso moderno de los procesos de percolación fue desarrollado por Flory (1941) [51] y Stockmayer (1943) [52] para describir la reacción de moléculas ramificantes que formaban macromoléculas, trabajo que a Flory le valió posteriormente el Premio Nobel [45]. Este proceso de polimerización puede conducir a la formación de una red muy grande de moléculas conectadas por enlaces químicos. Después, Broadbent y Hammersley (1957) [41] trataron con el concepto de la dispersión de partículas de fluido hipotéticas a través de un medio aleatorio, utilizando, precisamente, la teoría de percolación. Los términos fluido y medio se propusieron de manera totalmente general: fluido puede ser un líquido, vapor, flujo de calor, co-

riente eléctrica, infección, sistema solar o cualquier fluido o propiedad que pueda moverse a través de un medio. El medio, donde se lleva al fluido, puede ser el espacio poroso de una roca, un suelo, un arreglo de árboles o el mismo universo. La dispersión de un fluido a través de un medio desordenado involucra algunos elementos aleatorios, pero el mecanismo puede ser uno de dos diferentes tipos. En el primer tipo, la aleatoriedad se atribuye al fluido en un proceso de difusión y en el segundo, se atribuye al medio en un proceso de percolación.

La teoría de percolación también se utiliza para describir el modelo simple de la penetración de mercurio en un medio poroso y sus propiedades durante el proceso [42]. La penetración con mercurio es el método más común para medir la porosidad del suelo. mientras estudiaban las areniscas, analizaron el proceso diagenético de las mismas haciendo uso de la teoría de percolación. Barton y Hsieh estudiaron patrones de agrietamiento de formaciones montañosas usando esta teoría [43] y Sahimi reportaron numerosas aplicaciones de la teoría de percolación al estudio del flujo a través de medios porosos[44].

Los modelos de percolación se inician con la construcción de una red que representa al medio o a la propiedad que se quiera modelar. Estas redes pueden representar estructuras de los materiales o bien, las formas en que las propiedades se distribuyen en el medio. Las redes se constituyen de celdas unitarias repetidas en 2D o 3D (redes regulares) o de elementos como bastones o esferas dispuestos aleatoriamente (redes irregulares), lo que origina dos entidades principales: sitios (nodos) y lazos [45].

### **Percolacion Clasica**

La teoría de percolación clásica se centra alrededor de dos problemas. En el problema de percolación enlazada (o consolidada), los lazos de la red están ocupados aleatoriamente e independientemente de los otros con probabilidad  $p$  (están abiertos al flujo, difusión y reacción, son elementos conductores microscópicos de un compuesto, etc.), o están vacantes (están cerrados al flujo o corriente, o han sido desconectados, son elementos aislantes de un compuesto, etc.) con probabilidad  $1 - p$ . Para una red grande, estas asignaciones son equivalentes a remover una fracción  $1 - p$  para todas las ligas al azar. Dos sitios se llaman “conectados” si existe al menos una trayectoria



entre ellos consistente únicamente de ligas ocupadas. Un conjunto de sitios ocupados, enlazados por ligas se conoce como “racimo”. Si la red es muy grande, y si  $p$  es suficientemente pequeño, el tamaño de cualquier racimo conectado es pequeño. Pero, si  $p$  es cercano a 1, la red debería estar completamente conectada, independientemente de la existencia de pequeños agujeros ocasionales. A algunos valores de  $p$  bien definidos, existe una transición en la estructura topológica de la red aleatoria a partir de una estructura macroscópicamente desconectada a una conectada; este valor se llama “umbral de percolación enlazada (o consolidada),  $p_{cb}$ ”. Esta es la fracción más grande de ligas ocupadas abajo de las cuales no existe racimo percolante de ligas ocupadas[46].

### Percolación de Sitio

Análogamente, en el problema de percolación de sitio, los sitios de la red están ocupados con probabilidad  $p$  y las vacantes con probabilidad  $1 - p$ . Los dos sitios vecinos más cercanos se llaman “conectados” si están ambos ocupados, y los racimos conectados en la red se definen, de nuevo, de la manera obvia. Existe un umbral de percolación de sitio  $p_{cs}$ , por encima del cual un racimo infinito de sitios ocupados atraviesa la red. Se debe apuntar que, dependiendo de una aplicación específica, se pueden desarrollar muchas variantes de la percolación enlazada o de sitio, o combinada. La deducción de los valores exactos de  $p_{cb}$  y  $p_{cs}$  ha sido posible sólo para ciertas redes relacionadas a la llamada “red de Bethe” y para algunas cuantas redes bidimensionales. El umbral de percolación de una red tridimensional ha sido calculado numéricamente por simulaciones Monte Carlo o por otras técnicas.

La Figura 2.18 muestra algunas redes bidimensionales regulares. En las Tablas 3.7 y 2.2 [45] se resumen estimaciones típicas de  $p_{cb}$  y  $p_{cs}$  para redes bidimensionales y tridimensionales, respectivamente. En general,  $p_{cb} \leq p_{cs}$ . Al parecer, no existe una regla para encontrar los valores de las probabilidades críticas para diferentes tipos de redes, sin embargo, Scher y Zallen propusieron una relación basándose en que, para cada dimensión existe una invariante casi independiente del tipo de red. Esta invariante,  $\phi_c = fp_c$ , es la fracción crítica de espacio ocupado por esferas (discos en 2D) de diámetro igual a la longitud de los lazos, colocadas en los sitios ocupados de la red. A esta cantidad se le llama “factor de llenado” de la red y denota la fracción

de volumen ocupado por esferas que se tocan mutuamente y colocadas en cada sitio. Los valores reportados por Scher y Zallen son  $\phi_c = 0.44 \pm 0.02$  para dos dimensiones y  $\phi_c = 0.154 \pm 0.005$  para tres dimensiones [26].

**Tabla 2.1:** Valores típicos aceptados del umbral de percolación de algunas redes bidimensionales

<b>Red</b>	$Z$	$P_{cb}$	$P_{cs}$
Panal	3	$1 - 2\text{sen}(\pi/18) \simeq 0.6527$	0.6962
Cuadrada	4	$1/2$	0.5927
Kagomé	4	0.522	0.652
Triangular	6	$2\text{sen}(\pi/18) \simeq 0.3473$	$1/2$

**Tabla 2.2:** Valores típicos del umbral de percolación de algunas redes tridimensionales.

<b>Red</b>	$Z$	$P_{cb}$	$P_{cs}$
Diamante	4	0.3886	0.4299
Cúbica simple	6	0.2488	0.3116
BCC	8	0.1795	0.2464
FCC	12	0.1980	0.1190

El valor de la probabilidad crítica decrece conforme aumenta la dimensión; por ejemplo, un agregado no percolante en una red en 2D puede ser una sección transversal de un agregado percolante en 3D. Si se supone una red cuadrada, aún cuando todos los agregados fueran finitos ( $p < p_{cr} = 0.5$ ), podrían ser parte de un agregado infinito en 3D ( $p < p_{cr} = 0.2488$ ). Otra diferencia fundamental entre la percolación en 2D y 3D es que en 2D la percolación ocurre en una sola fase a la vez y nunca podrá ocurrir simultáneamente en las dos fases (la fase ocupada y la fase vacía). En cambio, en 3D, la percolación puede ocurrir simultáneamente en dos o más fases. Y aunque el comportamiento de los fenómenos en 3D es muy diferente al comportamiento en 2D, frecuentemente se hacen simplificaciones para reducir los problemas tridimensionales a dos dimensiones debido a las limitaciones de procesamiento de los equipos de cómputo existentes.

Además del umbral de percolación, las propiedades topológicas de las redes de percolación se caracterizan por varias cantidades importantes:

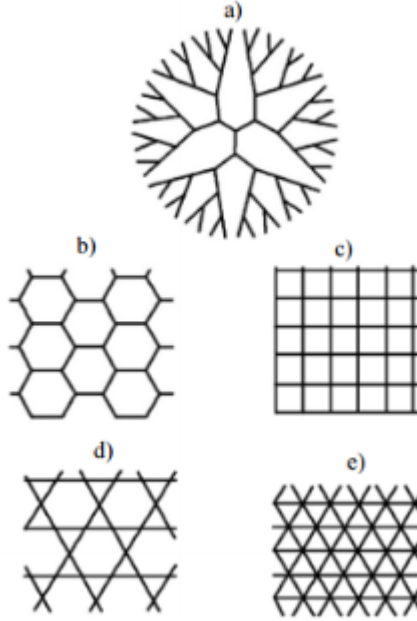


Figura 2.18: Algunas redes regulares. a) Red de Bethe ( $Z = 3$ ) b) red de panal ( $Z = 3$ ) c) red cuadrada ( $Z = 4$ ) d) red Kagomé ( $Z = 4$ ) e) red triangular ( $Z = 6$ ).  $Z$  es la conectividad del sistema. [45]

- Probabilidad de percolación  $P(p)$ . Esto es, la probabilidad de que cuando una fracción de ligas ocupadas es  $p$ , un sitio dado pertenezca al racimo (percolante) infinito de ligas ocupadas.
- Fracción accesible  $X^A(p)$ . Esto es, la fracción de ligas ocupadas pertenecientes al racimo infinito.
- Fracción de soporte  $X^B(p)$ . Esto es, la fracción de ligas ocupadas en el racimo infinito, el cual lleva el flujo o la corriente. El soporte de un sistema de percolación juega un papel fundamental en sus propiedades de transporte, porque la tortuosidad de las trayectorias del transporte se controla por la estructura del soporte.
- Longitud de correlación  $\xi_p(p)$ . Esto es, el radio típico de los racimos conectados para  $p \leq p_c$ , y la escala de longitud sobre la que la red aleatoria es macroscópicamente homogénea (e.g., la escala de la longitud sobre la cual las

propiedades del sistema son independientes de su tamaño lineal  $L$ ) para  $p > p_c$ . Entonces, en cualquier simulación Monte Carlo de percolación se debería tener  $L \gg \xi_p$  para que el resultado sea independiente de  $L$ .

- Conductividad eléctrica efectiva  $ge$ . Esto es, la conductividad eléctrica de una red de resistencia aleatoria en la cual una fracción  $p$  de ligas es conductora y el resto son aislantes. Análogamente, si una red representa el espacio del poro en un medio poroso en el cual una fracción  $p$  de los poros está abierta al flujo o la fusión, una difusividad efectiva  $Dr$  y una permeabilidad hidrodinámica  $k$  se pueden definir.
- Módulo elástico efectivo  $E$ . Esto es, el módulo elástico de la red en el cual una fracción  $p$  de las ligas son elementos elásticos (e.g., resortes), mientras que el resto no tienen rigidez alguna (están cortados).

Las propiedades topológicas tales como la fracción accesible o de apoyo se calculan normalmente por simulaciones Monte Carlo. Por ejemplo, Stauffer [10] proporciona un programa de computadora para calcular  $X^A(p)$ , mientras Liem y Jan [27] discuten un método para calcular  $X^B(p)$ . Las propiedades de transporte, tales como la conductividad efectiva o el módulo elástico, se pueden calcular por simulaciones Monte Carlo o por aproximaciones analíticas. Unas de las características más importantes de los procesos de percolación son las leyes de escalamiento universal. El comportamiento de muchas redes cerca del umbral de percolación es independiente del tipo de red y del tipo de percolación (lazos o sitios). Existe una aparente universalidad que permite que algunas propiedades obedezcan leyes de escalamiento cerca del umbral de percolación. A los exponentes que dependen únicamente de la dimensión euclidiana del sistema y que caracterizan dichas leyes de escalamiento se les llama “exponentes críticos” [47]. Las leyes de escalamiento pueden escribirse

como sigue:

$$n_s(p) \propto |p - p_{cr}|^{2-\alpha} \quad (2.18)$$

$$n_s(p) \propto |p - p_{cr}|^\beta \quad (2.19)$$

$$X^A(p) \propto |p - p_{cr}|^\beta \quad (2.20)$$

$$X^A(p) \propto |p - p_{cr}|^\beta \quad (2.21)$$

$$\xi_p(p) \propto |p - p_{cr}|^{-\nu} \quad (2.22)$$

$$E(p) \propto |p - p_{cr}|^\mu \quad (2.23)$$

Donde los exponentes de las ecuaciones son los exponentes críticos y caracterizan a las propiedades de las redes. Isichenko [48] presenta un resumen de algunos de los exponentes críticos de percolación. Estos exponentes dependen solamente de la dimensión en el espacio y no del tipo de red o de la clase de problema de percolación; por esta razón se les llama también “universales”. Los exponentes críticos se obtienen de las leyes de potencia que definen el comportamiento de las propiedades de las redes. En la mayoría de los casos y utilizando las ecuaciones anteriores, sólo dos de ellos se calculan a partir de los principios básicos. Se considera al exponente de longitud de correlación  $\nu$  y al exponente de densidad del agregado infinito  $\beta$  como los exponentes de percolación básicos. La elección de estos exponentes es relativa, ya que se consideran básicos porque fueron los primeros en ser determinados analíticamente en 2D. Los demás exponentes se obtienen usando argumentos de escalamiento o de autosimilitud.

En dos dimensiones ( $D = 2$ ), estos exponentes se conocen analíticamente,  $\nu = 4/3$  y  $\beta = 5/36$ . Para  $D = 3$ , sólo se tienen disponibles aproximaciones numéricas:  $\nu = 0.90$  y  $\beta = 0.40$ . A estos dos exponentes críticos se les llama también exponentes “estáticos” porque caracterizan sólo la geometría y distribución de agregados. El resto de los exponentes pueden expresarse como función de los exponentes básicos y se les denomina “dinámicos”. Éstos expresan las propiedades físicas correspondientes a redes de percolación que representan medios desordenados tales como la conductividad, la elasticidad, o la permeabilidad. Los agregados de percolación se utilizan usualmente para modelar objetos físicos, como sólidos amorfos, materiales compuestos, rocas porosas y polímeros, entre otros. El concepto de universalidad de los exponentes críticos reduce el enorme número de modelos diferentes a unos

pocos, cuyos conjuntos de exponentes críticos son calculados y tabulados. El cálculo de los exponentes no es fácil. En cierto sentido, es una parte importante que estudia la física de fenómenos críticos. En estos términos, el problema de percolación pertenece a una de las clases de universalidad más simples, la cual es usualmente llamada la “clase de universalidad de percolación aleatoria, o no-correlacionada”. Los exponentes críticos universales  $\nu$  y  $\beta$  no dependen del tipo de red (cuadrada, triangular, o cualquiera de las descritas) sino únicamente de la dimensión  $D$ . Esta afirmación ha sido confirmada por una vasta variedad de experimentos numéricos reportados en la literatura.[46]

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se reportan los detalles experimentales involucrados en los procesos de síntesis del compuesto  $Sr_2GdSbO_6 - GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , así como los resultados de las diferentes caracterizaciones (estructural, morfológica, magnética y eléctrica). Finalizando con una discusión sobre el problema de transporte eléctrico en el material, desde el punto de vista de la teoría de Percolación.

### 3.1. Simulación de Materiales

#### 3.1.1. SPuDs

La primera fase de nuestro trabajo de grado se orienta en la simulación de materiales, para la cual se usa el programa SPuDS (Structure Prediction Diagnostic Software), el cual ayuda en la predicción de la estructura de nuevos materiales del tipo Perovskita, proporcionando información cristalográfica acerca del material, como las posiciones atómicas, el grupo de espacial de simetría, los parámetros de red.

Este software se uso para determinar los valores anteriormente mencionados para el caso del material  $Sr_2GdSbO_6$ , en cual se ajusta a la estequiometría de una roca de Sal de orden B, grupo 6,  $A_2MM'X_6$ , donde  $Sr$  es el catión A,  $Gd$  y  $Sb$  comparten el catión B y  $O$  el anión X.

La simulación se realizó para diferentes configuraciones, ya que los cationes y los aniones antes mencionados, poseen diferentes estados de oxidación, para la cual el programa SpuDs genera la información estructural y el índice de estabilidad global (GII) en cada caso. Este índice nos indica cual va a ser teóricamente la estructura

**Tabla 3.1:** Estados de Oxidación, índice de estabilidad global, grupo espacial y parámetros de red, para las diferentes configuraciones de  $Sr_2GdSbO_6$ .

Estados de Oxidación	GII	Grupo espacial	Parámetros de red (Å)
$Sr_2^{+2}Gd^{+2}Sb^{+3}O_6^{-2}$	1.02483	Fm-3m	$a = 9.3137$
$Sr_2^{+2}Gd^{+3}Sb^{+3}O_6^{-2}$	0.88054	Fm-3m	$a = 9.1237$
$Sr_2^{+2}Gd^{+3}Sb^{+5}O_6^{-2}$	0.53097	Fm-3m	$a = 8.6077$
$Sr_2^{+2}Gd^{+2}Sb^{+5}O_6^{-2}$	0.69116	Fm-3m	$a = 8.7978$

más probable en la que cristalice el material. Para todas las configuraciones posibles que se muestran a continuación, el programa predice que la estructura del material  $Sr_2GdSbO_6$  siempre cristaliza en una estructura perovskita, grupo espacial Fm-3m (#225). Las configuraciones para los diferentes estados de oxidación y su correspondiente índice de estabilidad global se relacionan a continuación.

La información cristalográfica obtenida a través de SpuDs para el  $Sr_2GdSbO_6$  se registra en la tabla 3.2

**Tabla 3.2:** Información cristalográfica suministrada por SpuDs para  $Sr_2GdSbO_6$ .

Grupo Espacial No	Fm-3m (#225)			
$a$	8.6077 Å			
Atomo	Sitio	X	Y	Z
Sr	8c	0.2500	0.2500	0.2500
Gd	4a	0.0000	0.0000	0.0000
Sb	4b	0.5000	0.0000	0.0000
O	24e	0.2697	0.0000	0.0000

### 3.1.2. Powder Cell

Una vez obtenida la información cristalográfica, se procedió a construir un archivo \*.cel, en el programa Powder Cell, en el cual se ven los picos característicos con sus respectivos planos  $hkl$  para un espectro de difracción de rayos X calculado. También podemos ver la forma de la estructura antes predicha. En este caso se observa que la estructura simulada en SpuDs, cristaliza en una estructura cubica del tipo perovskita



doble compleja.

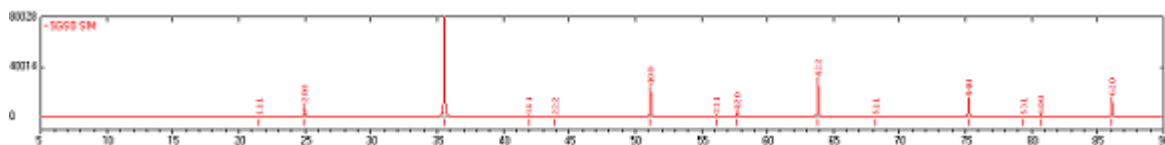


Figura 3.1: Espectro de difracción de rayos X calculado para  $Sr_2GdSbO_6$

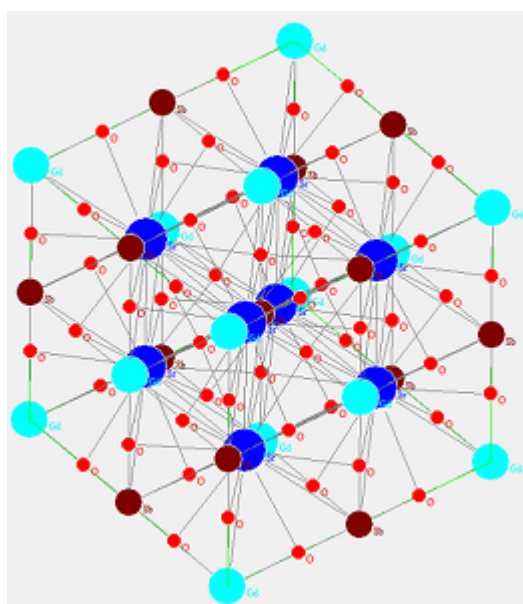


Figura 3.2: Estructura cubica tipo perovskita doble compleja de  $Sr_2GdSbO_6$

### 3.1.3. Información Cristalográfica $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Para el material  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , se obtuvo la información cristalográfica, a través del uso de la base de datos *Crystallography Open Database*, la información está contenida en un archivo CIF (Crystallographic Information File), de la publicación *Crystal structure of the high- $T_c$  superconductor  $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Ln = Sm, Eu$  and  $Gd$ )* [57]. La información la podemos visualizar en el programa Vesta (Visualization for Electronic and Structural Analysis).

La información suministrada en el archivo CIF se resume en la tabla 3.3

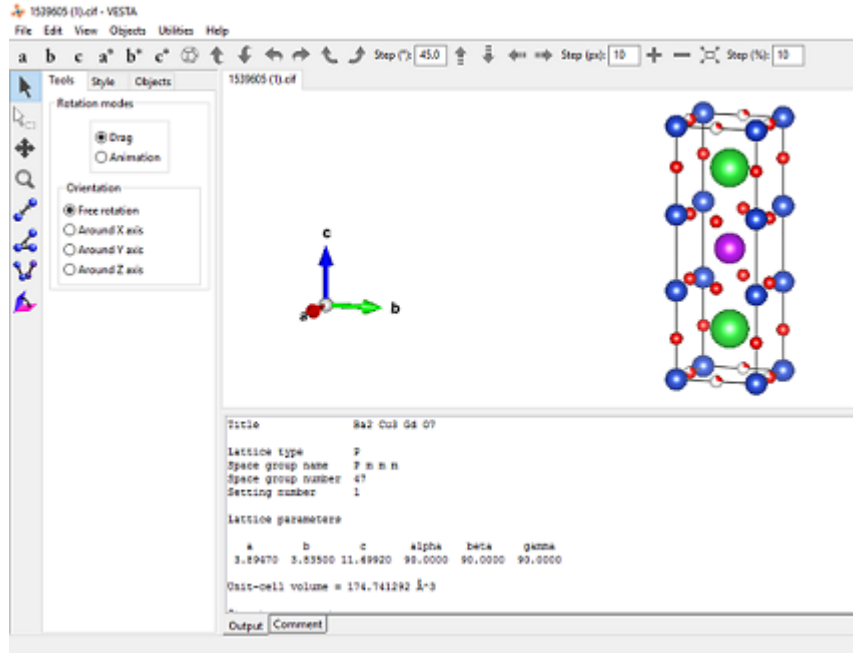


Figura 3.3: Visualización del archivo CIF para  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

Tabla 3.3: Información cristalográfica del archivo CIF de la base cristalográfica Crystallography Open Database basado en el artículo [57] para  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Grupo Espacial No	Pmmm (#47)			
$a$	3.89470 Å			
$b$	3.83500 Å			
$c$	11.69920 Å			
Atomo	Sitio	X	Y	Z
Gd	1h	0.50000	0.50000	0.50000
Ba	2t	0.50000	0.50000	0.18200
Cu	2q	0.00000	0.00000	0.35000
Cu	1a	0.00000	0.0000	0.0000
O	2q	0.00000	0.00000	0.16100
O	1e	0.00000	0.50000	0.00000
O	2r	0.00000	0.50000	0.36800
O	2s	0.50000	0.00000	0.37200
O	1b	0.50000	0.00000	0.00000

Esta información se visualizó en el programa Powder Cell, donde se observa los picos característicos de la difracción de rayos X y la forma de la estructura. como se observa en la figura 3.4

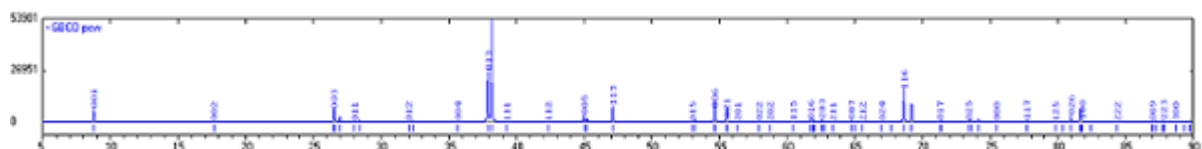


Figura 3.4: Visualización del espectro de difracción de rayos X de  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en Powder Cell

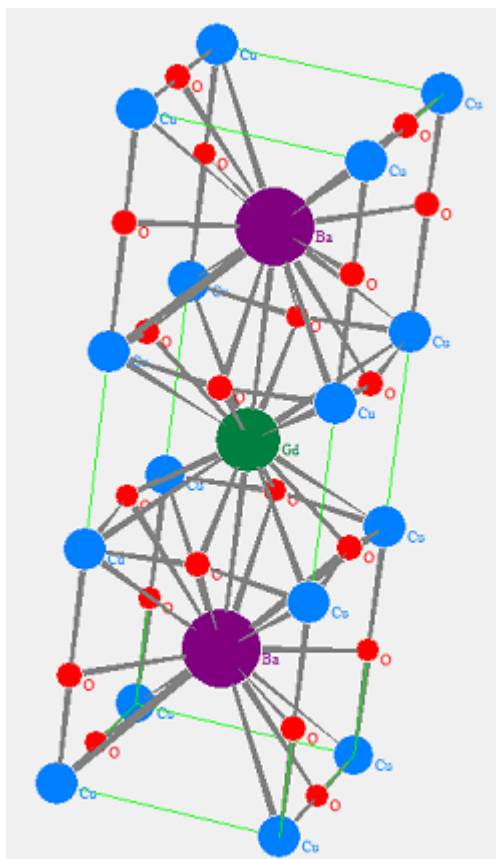


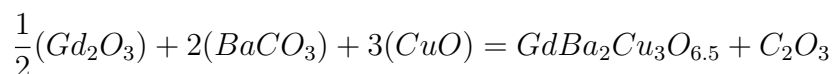
Figura 3.5: Estructura ortorrómbica de  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

### 3.1.4. Síntesis de $Sr_2GdSbO_6$ y $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ por el Método de Reacción de Estado Sólido

Para producir los materiales  $Sr_2GdSbO_6$  y  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , se usaron los óxidos  $Gd_2O_3$  (99.9%),  $Sb_2O_3$  (99.999%),  $CO_3Sr$  (99.995%),  $CuO$  (99.9%) y  $BaCO_3$  (99.999%). Estos óxidos primero deben pasar por una etapa de secado, en la cual se colocan en un horno tipo mufla por un termino de 2 horas a 200 C, en esta etapa se eliminan los rastro de humedad que puedan contener, ya que estos materiales son altamente higroscópicos.

Posteriormente se procede a hacer los cálculos para un producir una muestra de 1 g de masa, a través de cálculos estequiométricos como se ve a continuación.

- Análisis Estequiométrico  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$



se calcula el peso de cada uno de los óxidos, de acuerdo a la suma del peso de sus elementos químicos constituyentes.

- Peso Formula  $Gd_2O_3$

Gd= 157,25g

O= 16g

$$\frac{1}{2}(Gd_2O_3) = \frac{1}{2}(157.25g * 2 + 16g * 3)$$

$$\frac{1}{2}(314, 5g + 48g) = 181, 25g$$

- Peso Fórmula  $BaCO_3$

Ba=137,327g

C=12g

O= 16g

$$2(BaCO_3) = 2(137.327g + 12g + 16g * 3) = 394.654g$$

■ Peso Fórmula  $CuO$

$$Cu = 63,546g$$

$$O = 16g$$

$$3(CuO) = 3(63.546g + 16g) = 238.638g$$

■ Peso Fórmula Total

$$\frac{1}{2}(Gd_2O_3) + 2(BaCO_3) + 3(CuO)$$

$$181.25g + 394.654g + 238.638g = 814.573g$$

Se calcula el peso de cada óxido para producir una muestra de un gramo de material.

■ Peso Óxido Precursor (POP)

$$X_{(OP)} = \frac{\text{POP} \times \text{Peso muestra}}{\text{Peso Formula}} \quad (3.1)$$

$$X_{Gd_2O_3} = \frac{181,25g \cdot 1g}{814,57g} = 0,2225g$$

$$X_{BaCO_3} = 0,4845g$$

$$X_{CuO} = 0,2929g$$

$$X_{\text{total}} = 0,9999g(100\%)$$

Como los óxidos no son 100 % puros, se debe hacer un ajuste de acuerdo a su pureza.

■ POP - Pureza

$$X_{Gd_2O_3} = 0,2225 \times 99,9\% = 0,2222$$

$$X_{BaCO_3} = 0,4845 \times 99,999\% = 0,4844$$

$$X_{CuO} = 0,2929 \times 99,69\% = 0,2926$$

$$\Delta_{Gd_2O_3} = 0,2225 - 0,2222 = 2,3 \times 10^{-4}$$

$$\Delta_{BaCO_3} = 0,4845 - 0,4844 = 1 \times 10^{-5}$$

$$\Delta_{CuO} = 0,2929 - 0,2932 = 3 \times 10^{-4}$$

Estos valores delta se suman a los valores del Pesos Óxido Precursor. Los valores para los materiales  $Sr_2GdSbO_6$  y  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  se resumen en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4:** Peso Óxido Precursor para muestras de 1 g de  $Sr_2GdSbO_6$  y  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

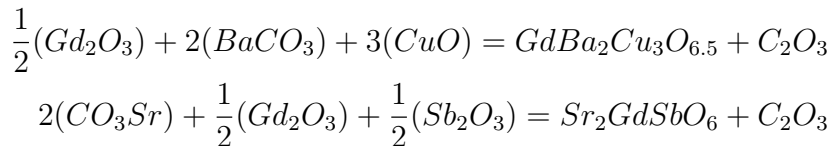
Compuesto	elemento	Óxido Precursor	Pureza (%)	Cantidad(g)
$GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$	Gd	$Gd_2O_3$	99.9	0.2227
	Ba	$BaCO_3$	99.999	0.4845
	Cu	$CuO$	99.9	0,2932
	Peso muestra			1.0004
$Sr_2GdSbO_6$	Sr	$CO_3Sr$	99.9995	0.4744
	Gd	$Gd_2O_3$	99.9	0.2915
	Sb	$Sb_2O_3$	99.999	0,2315
	Peso muestra			0.9974

Para hacer las síntesis de una muestras de mayor peso, simplemente multiplicamos el valor final de la muestra por el peso del cada óxido precursor. En nuestro caso realizamos una producción de 10 gramos de muestra de cada uno de los compuestos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  y  $Sr_2GdSbO_6$ , por tanto multiplicamos 10 por cada uno de los POP, que se registran en la tabla 3.4.

Una vez se tienen los pesos para cada uno de los materiales, se procede a hacer una mezcla en un mortero de ágata a velocidad constante por término de 2 horas, con el fin de conseguir la máxima homogeneidad de los componentes.

Mezclados los óxidos, se procede a compactarlos en forma de pastilla, para esto se usa una prensa hidráulica y una matriz de acero, la cual le da una geometría cilíndrica con 10 mm de diámetro por 2 mm de alto. Para conseguir esta pastilla, la prensa aplica un fuerza de 7.5 toneladas, proporcionando una presión de 783 Mpa.

Estas pastillas se someten a un tratamiento térmico inicial, donde la muestra tiene una reacción química, dada por la siguiente ecuación así.



Así a medida que se va formando la composición inicial, se van eliminando los dióxidos y monóxidos de carbono, es decir se produce un descarbonatado (calcinado) de la muestra. Esta fase se da entre 200°C a 500°C dependiendo de la muestra, para este trabajo se llevo a 500°C, para garantizar toda la eliminación de los subproductos de carbono. Para agilizar los procesos térmicos se manejan rampas térmicas, en la cuales los compuestos a producir puede llegar a varias temperaturas por varios periodos de tiempo, para nuestros sistemas se manejaron las rampas de la figura 3.6. Estas rampas permiten que los materiales adquieran una cierta energía térmica de forma continua, gracias a que la temperatura se incrementa a una baja velocidad constante (aproximadamente 1.5°C/min). Es necesario hacerlo de esta forma, ya que los choques térmicos pueden dañar la fusión de los óxidos. La segunda meseta de figura tiene una temperatura de 800°C y 880°C, para cada uno de los materiales, estas temperaturas no deben superar las temperaturas de fusión, por eso la temperatura en rojo que es para el  $Sr_2GdSbO_6$  es muy baja, debido a que se desconoce su temperatura de fusión, sin embargo se tiene una vaga idea debido a los antecedentes que se presentan en la literatura. [9]

Luego de este procedimiento se procede a macerar la muestra nuevamente, a empastillar y a realizar otro tratamiento térmico. En este nuevo tratamiento térmico se realiza la síntesis de las muestras, llevándolas a una temperatura en la que sus componentes terminan de fusionarse, esta tempranera depende de los materiales, para nuestro trabajo, el material  $Sr_2GdSbO_6$ , se llevó a una temperatura de sinterización de 1100°C y  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  a una temperatura de 930°C como se observa en la figura 3.7. En la figura 3.8 se hace un breve resumen de cada uno de los pasos del Método de Reacción de Estado Sólido.

Para el sistema  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  se realiza un tercer tratamiento térmico en presencia de atmósfera de oxígeno, ya que el material al ser sinterizado presenta deficiencias de oxígeno, formando el sistema  $GdBa_2Cu_3O_5$ , el cual cristaliza en una tipo pseudoperovskitas con estructura tetragonal. Esta estructura posee propiedades eléctricas semiconductoras, haciendo necesario obtener la fase superconductora que se da para  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , la cual cristaliza en una estructura ortorrómbica, siendo esta la fase más estable. La transición se da debido al ordenamiento de los átomos de oxígeno en el plano basal de Cu, originando la formación de cadenas de oxígeno a lo largo del eje b, alternadas con huecos carentes de oxígeno. [56]

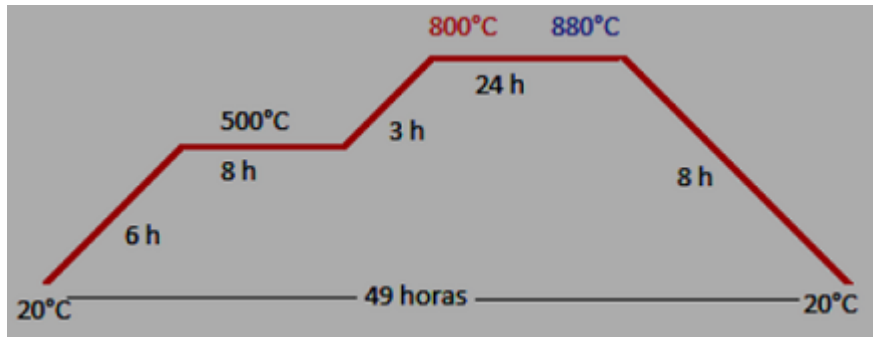


Figura 3.6: Primer tratamiento térmico para los sistemas  $Sr_2GdSbO_6$  (rojo) y  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (azul)

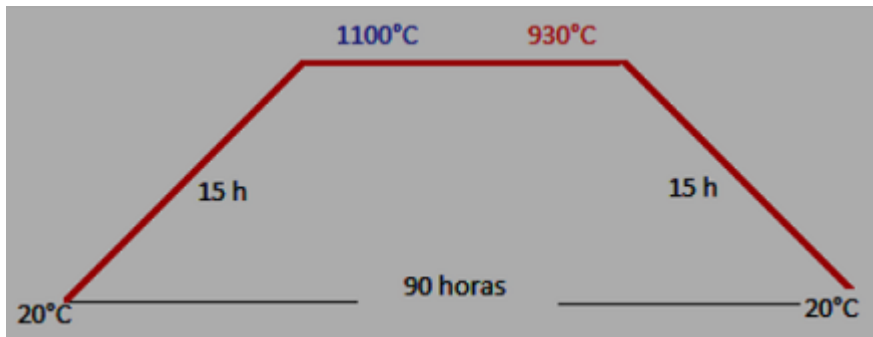


Figura 3.7: Segundo tratamiento térmico para los sistemas  $Sr_2GdSbO_6$  (rojo) y  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (azul)

El proceso térmico en presencia de oxígeno posee dos mesetas (figura 3.9), en la primera meseta, la temperatura se eleva a la temperatura de sinterización, de 930° C, allí el compuesto se expone durante 24 horas, con el fin de incrementar la energía cinética de sus átomos, para luego proporcionar un flujo constante de oxígeno. estos átomos de oxígeno se acomodarán en las vacancias del material en el estado semiconductor. la temperatura disminuye hasta 500°C con el fin de que los átomos de oxígeno que aceptó el material se unan a la nueva estructura cristalina, al disminuir su energía cinética.

Cada vez que se hace un tratamiento térmico, es necesario realizar una medida de difracción de rayos X, esto con el fin de observar cómo es la reacción del material, a través de la determinación del ordenamiento estructural, en base a la comparación con los espectros de difracción calculados, en la fase de simulación de materiales,



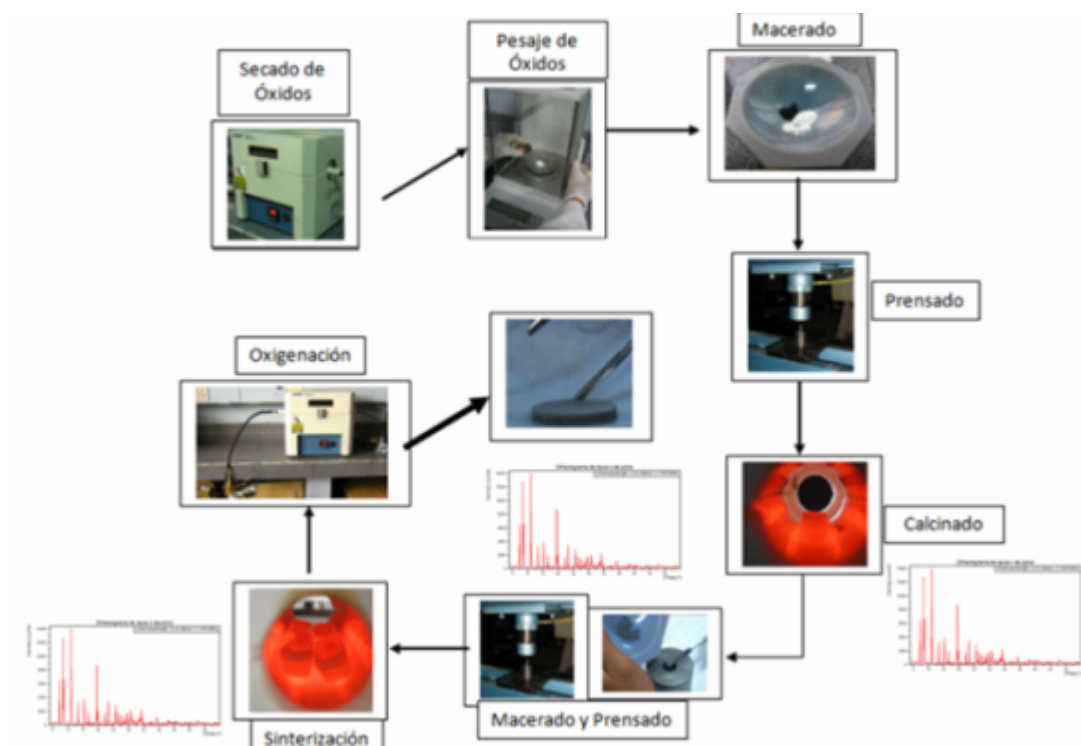


Figura 3.8: Esquema de los pasos del Método de Reacción de Estado Sólido.

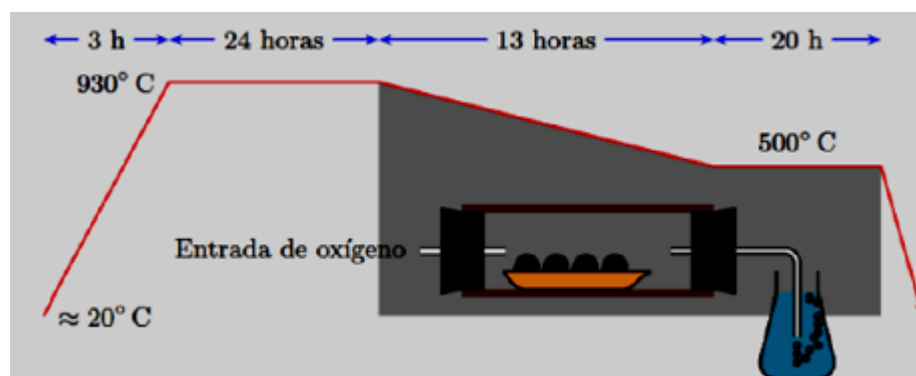


Figura 3.9: Tratamiento térmico para  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en atmósfera de oxígeno.

como se observa en la figuras 3.10 y 3.11; En la que se destaca que los picos de los dos espectros de difracción (negro - experimental, rojo - calculado), se sobreponen, evidencia suficiente para concluir que el sistema sinterizado, ha cristalizado en la estructura antes predicha.

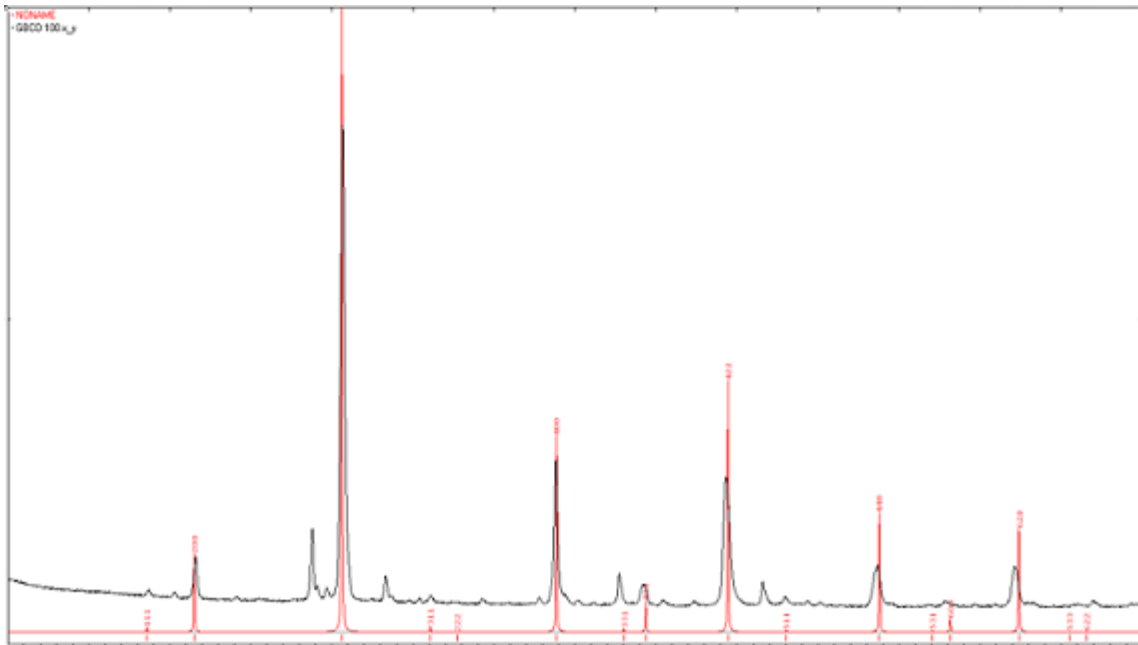


Figura 3.10: Comparación de espectros de rayos X (Experimental - Calculado) para  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

### 3.2. Variación Volumétrica

Una vez se obtenidos los materiales  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  y  $Sr_2GdSbO_6$ , se procede a realizar la unión de estos dos materiales, con el fin de formar un material compuesto o compósito. En esta clase de materiales se tiene un material llamado matriz, el cual en nuestro caso es  $Sr_2GdSbO_6$  sobre el cual se deposita el material refuerzo ( $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ). Estos dos materiales coexisten en un solo volumen, manteniendo sus propiedades físicas, y manifestando nuevas propiedades, que por separado no se darían. Para formar cada compósito se mezclan los dos materiales matriz y refuerzo en proporción volumétrica, por ejemplo 30 %  $Sr_2GdSbO_6$  y 70 %  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  del volumen total de la muestra. Para esto se realiza el calculo de la densidad de Rayos

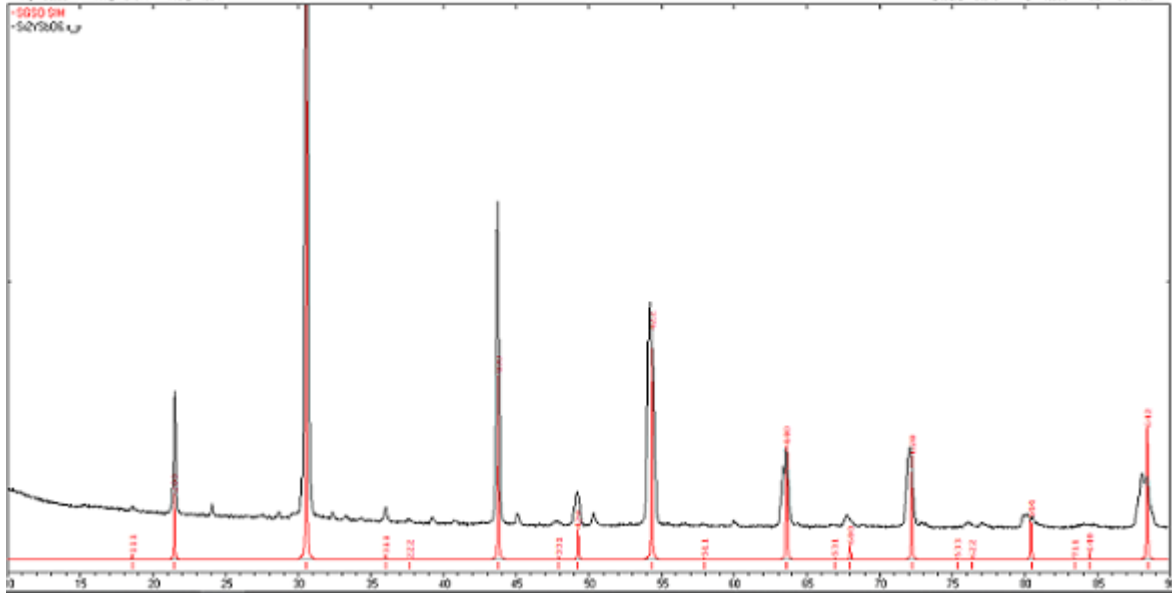


Figura 3.11: Comparación de espectros de rayos X (Experimental - Calculado) para  $Sr_2GdSbO_6$

X para cada material. Esto se consigue por medio del refinamiento de las estructuras a través del método Rietveld (los detalles se darán en la próxima sección - Caracterización estructural). Así a través de la relación de densidad, masa y volumen, se calcula el valor de la masa de cada compuesto que conforma el compuesto para cada proporción. En la tabla se hace una relación de proporción volumétrica, densidad, volumen y masa para formar muestras de 1 g cada una.

La mezcla se realiza uniando los dos materiales segun las masas de la tabla 3.5, es decir para formar un compuesto de 30 % de  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  y de 70 %  $Sr_2GdSbO_6$  en volumen, se toman 0,3298 g del primer material y 0,7697 g del segundo material, mezclandolos en un mortero de ágata por dos horas a velocidad constante. El material una vez mezclado es empastillado en una matriz a una presión de 783 Mpa. A las muestras de compósitos, para las diferentes variaciones volumétricas, se someten a un nuevo tratamiento térmico, en este caso las muestras se llevan a la temperatura de sinterización menor de los materiales, es decir a 930°C, temperatura de sinterizado del  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Como vimos en el proceso de producción, este material posee deficiencias de oxígeno, por lo que en este nuevo proceso térmico, los compósitos se sintetizan en atmósfera de oxígeno, con una rampa térmica igual a la

Tabla 3.5: Proporción volumétrica, volumen y masa del compuesto de  $Sr_2GdSbO_6$  /  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

	Fase 1 GBCO		Fase 2 SGSO		
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	6,945		6,742		
% F1 / % F2	Vol(cm <sup>3</sup> )	Masa (g)	Vol(cm <sup>3</sup> )	Masa (g)	Masa Composito(g)
50/50	0,07195	0,4996	0,07415	0,4999	0,9996
40/60	0,06332	0,4397	0,0978	0,6597	1,0995
35/75	0,05540	0,3847	0,1060	0,7147	1,0995
30/70	0,04749	0,3298	0,1141	0,7697	1,0995
28/72	0,04432	0,3078	0,1174	0,7917	1,0995
26/74	0,04115	0,2858	0,1206	0,8137	1,0995
24/76	0,03799	0,2638	0,1239	0,8357	1,0995
22/78	0,03482	0,2418	0,1272	0,8577	1,0995
20/80	0,03166	0,2198	0,1304	0,8796	1,0995

del segundo tratamiento térmico (figura 3.7). El resultado final son compósitos de diferente proporción como se ve en la figura 3.12

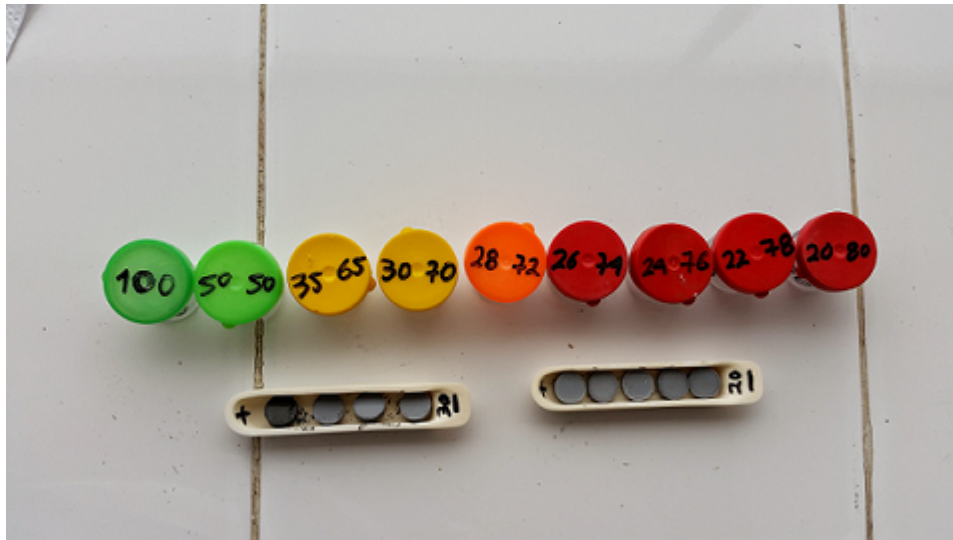


Figura 3.12: Muestras finales de compósitos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$

### 3.3. Caracterización Estructural

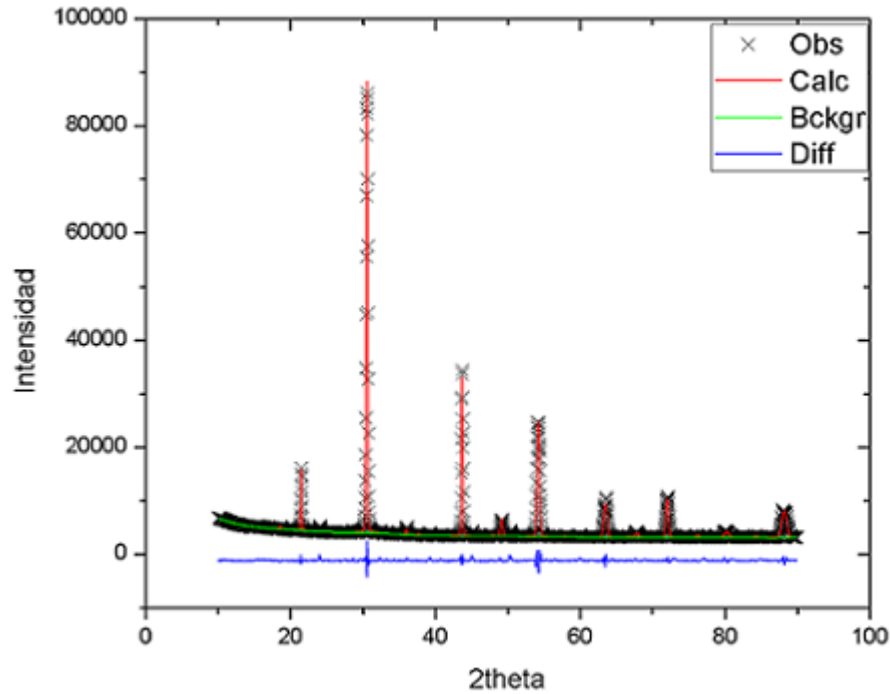


Figura 3.13: Patrón de difracción refinado para el  $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al patrón simulado.

La caracterización estructural se realizó por medio de medidas de difracción de rayos X de los compósitos  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$ . Estas medidas se registraron a través del difractómetro PANalytical X'pert de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, usando una geometría Bragg Bretano y la radiación del cátodo  $\text{Co-K}_\alpha = 1.7890 \text{ \AA}$  y  $\text{Cu-K}_\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$ , con un ángulo  $2\theta$  entre 20 y 90 grados con pasos de 0,02 grados y un tiempo por paso de 1 segundo.

Estos espectros de difracción se estudiaron mediante análisis cuantitativo de fases en volumen, el cual se realizó a través del uso del método de refinamiento Rietveld.

La figura 3.13 muestra los espectros de difracción correspondientes a  $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$  en fase pura. Se determinó que cristaliza en una estructura cubica simple con simetría 225, grupo espacial Fm-3m y que pertenece al grupo de las perovskitas dobles complejas. Se determinaron los parámetros estructurales  $a=8.294(1)\text{\AA}$  y  $\alpha=90$

correspondientes un  $\chi^2 = 1.557$  y  $R_f = 6,79\%$ .

Obteniendo así el volumen de la celda

$$V_{Sr_2GdSbO_6} = (8.2941 \text{ \AA})^3 \quad (3.2)$$

por tanto su densidad es

$$\rho_{Sr_2GdSbO_6} = 5,6859 \text{ g/cm}^3 \quad (3.3)$$

También a través de medidas XDR y análisis Rietveld (Figura 3.14), se determinó que  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  cristaliza en una estructura ortorrómbica, con simetría 47 y grupo espacial Pmmm. Siendo sus parámetros estructurales  $a = 3.863(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.884(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.682(6) \text{ \AA}$  y  $\alpha = 90$ , correspondientes a  $\chi^2 = 1.943$  y  $R_f = 4,82\%$ .

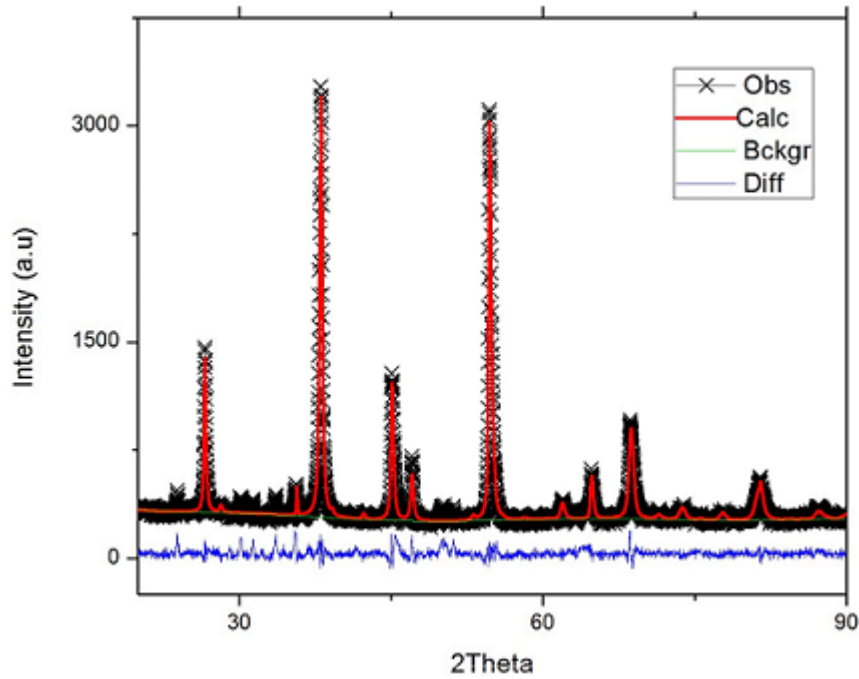


Figura 3.14: Patrón de difracción refinado para el  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al patrón simulado.

A la hora de formar compósitos, un factor que es determinante para poder tener nuevas y mejores propiedades físicas, es que los dos materiales matriz y refuerzo tengan una estructura similar, así teniendo en cuenta el doble espaciamento de la

perovskita doble compleja, el valor de la  $a/2=4.1470$  Å de  $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$ , es comparable con los parámetros de red  $a$  y  $b$  de  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $a= 3.863(7)$ Å,  $b= 3.884(7)$  Å)

### 3.3.1. Estabilidad Química

En la Figura 3.15 se observa los patrones de DRX para las diferentes concentraciones del compuesto  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$  con un variación 35/65, destacándose los picos principales para cada uno de los materiales por separado, evidenciándose la coexistencia de dos materiales en un mismo volumen, sin que reaccionen produciendo un tercer compuesto, siendo químicamente estables. Esto se logra gracias a que en el proceso de sinterización con presencia de atmósfera de oxígeno, la temperatura se eleva hasta la temperatura de síntesis del  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $930^\circ\text{C}$ ), la cual es mas baja que la del  $\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$  ( $1100^\circ\text{C}$ ), impidiendo una gran agitación térmica, que genere reacciones químicas. En la tabla 3.6 se reportan las posiciones atómicas para el compuesto en proporción 35/65, como resultado del análisis Rietveld.

**Tabla 3.6:** Posiciones atómicas y factores de ocupación para el compuesto  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Sr}_2\text{GdSbO}_6$  en proporción 35/65.

Fase	Ion	X	Y	Z	F.O
Sr <sub>2</sub> GdSbO <sub>6</sub> 65 %	Sr	0.250(0)	0.250(0)	0.250(0)	1.0
	Gd	0.000(0)	0.000(0)	0.000(0)	0.9
	Sb	0.500(0)	0.500(0)	0.500(0)	0.9
	O	0,257(8)	0.000(0)	0.000(0)	1.0
GdBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> 35 %	Ba	0.500(0)	0.500(0)	0.819(9)	1.0
	Gd	0.500(0)	0.500(0)	0.500(0)	0.6
	Cu	0.000(0)	0.000(0)	0.000(0)	0.7
	Cu	0,000(0)	0.000(0)	0.641(3)	0.9
	O	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	1.6
	O	0.500(0)	0.000(0)	0.629(6)	4.0
	O	0.000(0)	0.500(0)	0.621(4)	3.6
	O	0.000(0)	0.000(0)	0.860(5)	0.0

Al realizar los respectivos refinamientos, encontramos que todos los compósitos cris-

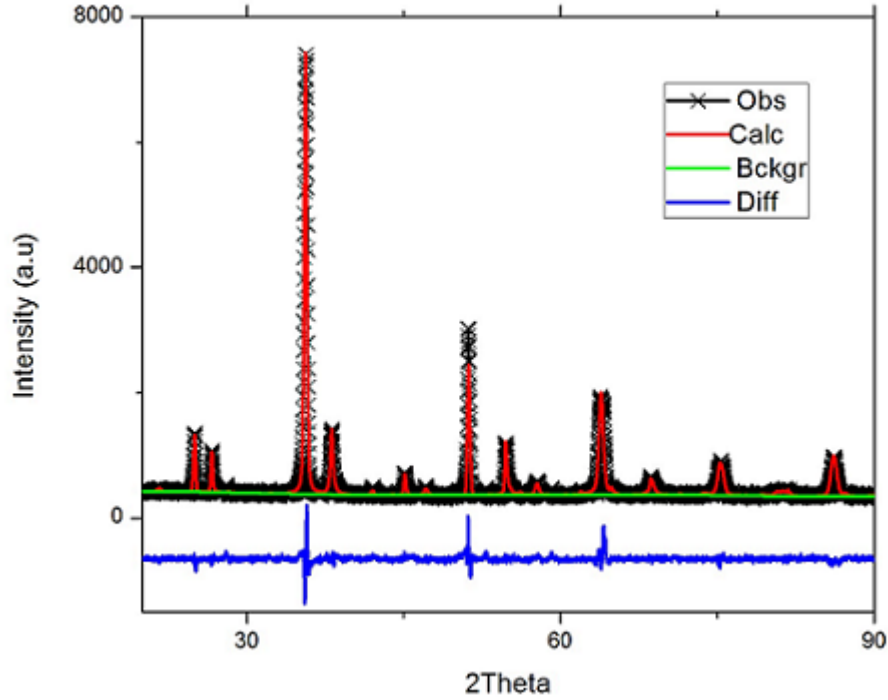


Figura 3.15: Patrón de difracción refinado para el compuesto  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  /  $Sr_2GdSbO_6$  con proporción 35/65. Los símbolos corresponden a los datos experimentales y la línea roja al patrón

talizan en una estructura cubica simple y ortorrómbica, correspondientes a las dos fases presentes, siendo esta una prueba cuantitativa de la buena estabilidad química del compuesto. En la tabla 3.7 observamos los diferentes parámetros de red, el Chi cuadrado e indicador de bondad de los diferentes refinamientos por método Rietveld, y el análisis cuantitativo de fases en volumen para cada uno de los compósitos. Se observa que los parámetros de red se mantienen constantes, sin embargo las posiciones atómicas en z, registradas en la tabla 3.6, y mostradas en la figura 4, varían en relación a la estructura  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  reportada [57].

En la figura 3.16 se realiza un análisis de estabilidad química mediante la comparación de los diferentes espectros de difracción de rayos X, para cada una de las diferentes concentraciones de  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  con respecto a la fase pura. Se observan los picos principales para cada una de las dos fases, en las que se mantiene una correlación con respecto al ángulo, indicando que los picos se mantienen en el mis-



**Tabla 3.7:** Parámetros estructurales, Chi cuadrado, indicador de bondad del ajuste, de Compósitos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$  a diferentes variaciones volumétricas y análisis cuantitativo de fases por refinamiento Rietveld.

GBCO/SGSO	Fase	a(Å)	b(Å)	c(Å)	$\chi^2$	Rf <sup>2</sup>	% fase
20/80	SGSO	8.294(4)			1.907	0.0855	83.08
	GBCO	3.858(9)	3.896(5)	11.692(4)			16.91
22/78	SGSO	8.295(2)			1.539	0.1296	79.65
	GBCO	3.896(6)	3.893(4)	11.550(8)			20.34
24/76	SGSO	8.296(9)			1.169	0.0854	78.92
	GBCO	3.871(7)	3.899(7)	11.468(3)			21.07
26/74	SGSO	8.292(0)			2.756	0.1305	90.24
	GBCO	3.812(7)	3.906(3)	11.727(2)			9.75
28/72	SGSO	8.287(8)			1.429	0.1134	80.79
	GBCO	3.840(5)	3.895(9)	11.695(9)			19.20
30/70	SGSO	8.290(6)			1.625	0.1128	73.68
	GBCO	3.863(1)	3.889(6)	11.686(8)			26.31
35/65	SGSO	8.292(2)			1.793	0.0906	74.67
	GBCO	3.874(8)	3.881(5)	11.688(4)			25.32
50/50	SGSO	8.289(8)			1.216	0.0771	64.75
	GBCO	3.865(5)	3.890(2)	11.680(8)			35.24

mo plano cristalográfico  $hkl$ , confirmando que los parámetros de red para cada una de las fases se mantiene constante, lo que se verifica cuantitativamente en la tabla 3.7. Además no se detectan picos de fases adicionales o terceras fases, determinando la única existencia de las dos fases en un solo volumen, por tanto se concluye que no existió reacción química de las dos fases constituyentes, además que estructuralmente son compatibles para ser candidatos a formar un compuesto con nuevas propiedades.

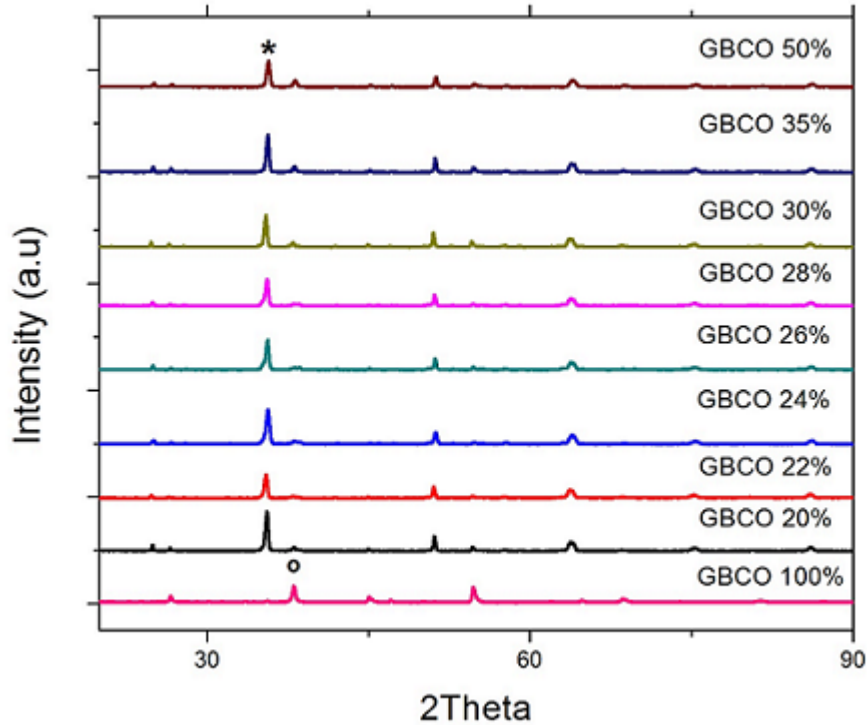


Figura 3.16: Patrones de difracción para las diferentes variaciones volumétricas (\*- Pico principal fase  $Sr_2GdSbO_6$ . o -Pico principal Fase  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ).

### 3.4. Caracterización Morfológica

Las medidas de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), mostradas en la figura 3.17, nos dan información cualitativa de la microestructura de los compósitos, en las cuales se pueden diferenciar dos tipos de materiales al ser comparadas, evidenciando un clúster de  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . También se observa que el material  $Sr_2GdSbO_6$  es mucho más particulado, con granos del orden de  $1 \mu m$ , además de una forma un poco más definida y submicrométrica, lo que causa que el compósito sea mas poroso y facilite las formación clústers en el volumen.

Por otra parte las medidas de Espectroscopia de Energía de Dispersión de Rayos X (EDX), nos información cuantitativa a cerca de la composición elemental de la muestra, ademas de la distribución elemental sobre una sección de la superficie de la misma. Esto se observa en la tabla 3.8, la cual muestra que no existen elementos

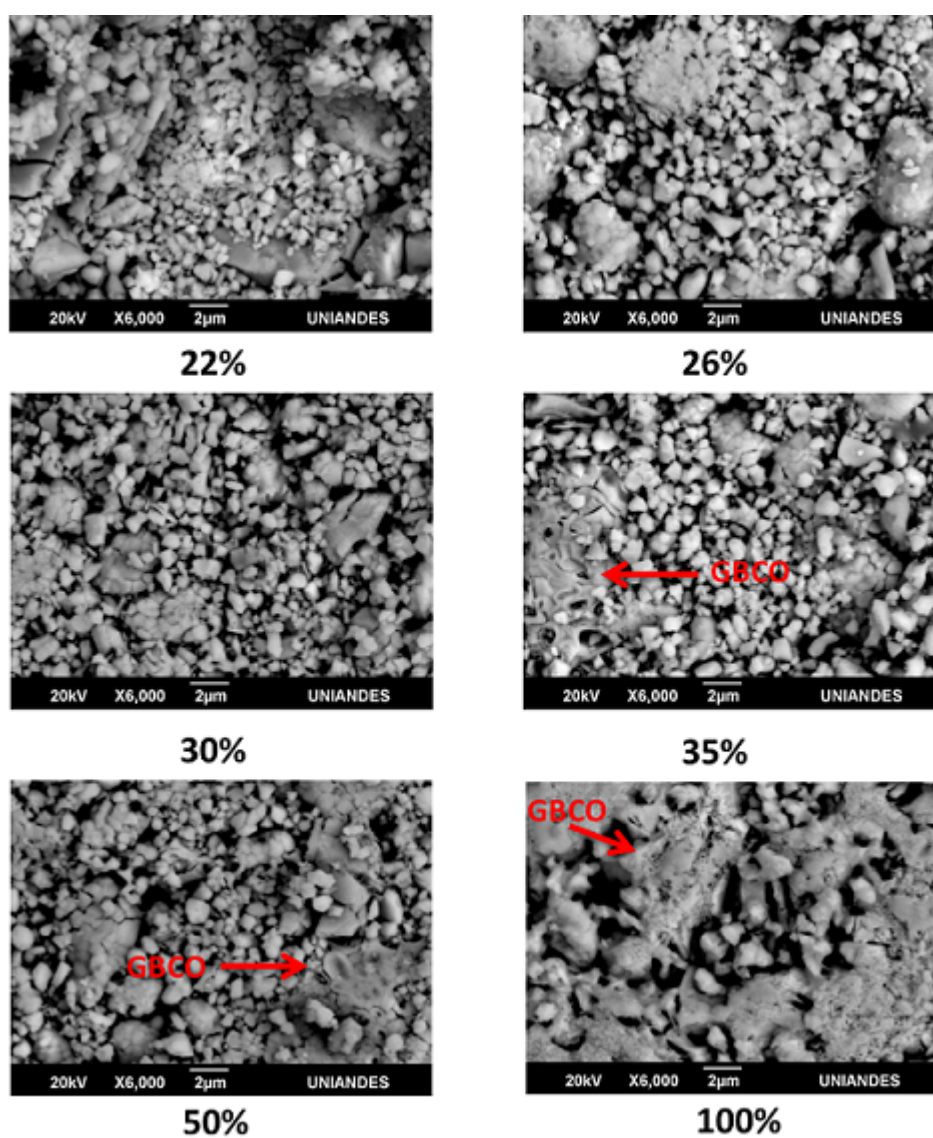


Figura 3.17: Micrografías SEM a 6.0 KX para compósitos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$

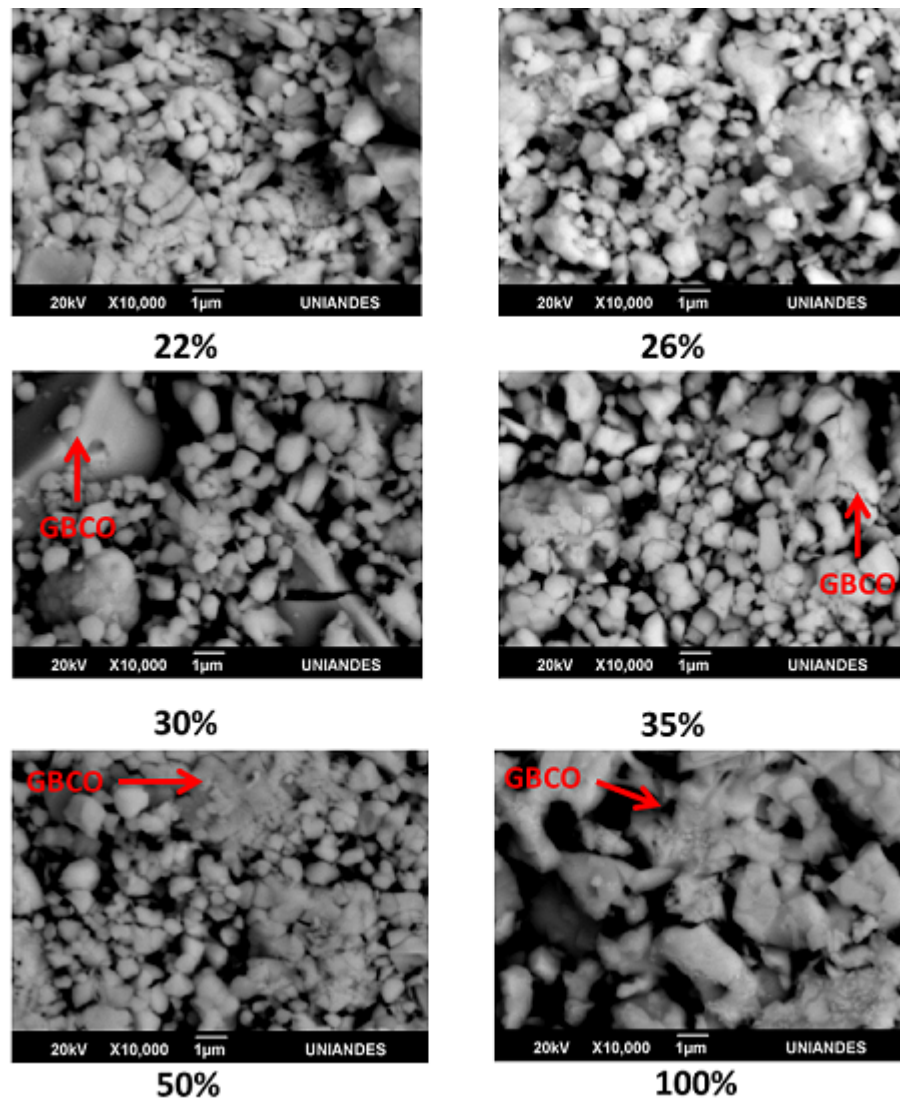


Figura 3.18: Micrografías SEM a 10.0 KX para compósitos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta} / Sr_2GdSbO_6$

adicionales o impurezas, que alteren el compósitos, y que los porcentajes atómicos están de acuerdo con su estequiometría.

**Tabla 3.8:** Analisis químico elemental para el compósito  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$  en proporción 30/70 con EDX.

Elemento	% Peso	% Atómico
O	18.42	61.45
Cu	3.24	2.72
Sr	26.11	15.91
Sb	19.21	8.42
Ba	5.88	2.28
Ga	27.13	9.21
Total	99.99	99.99

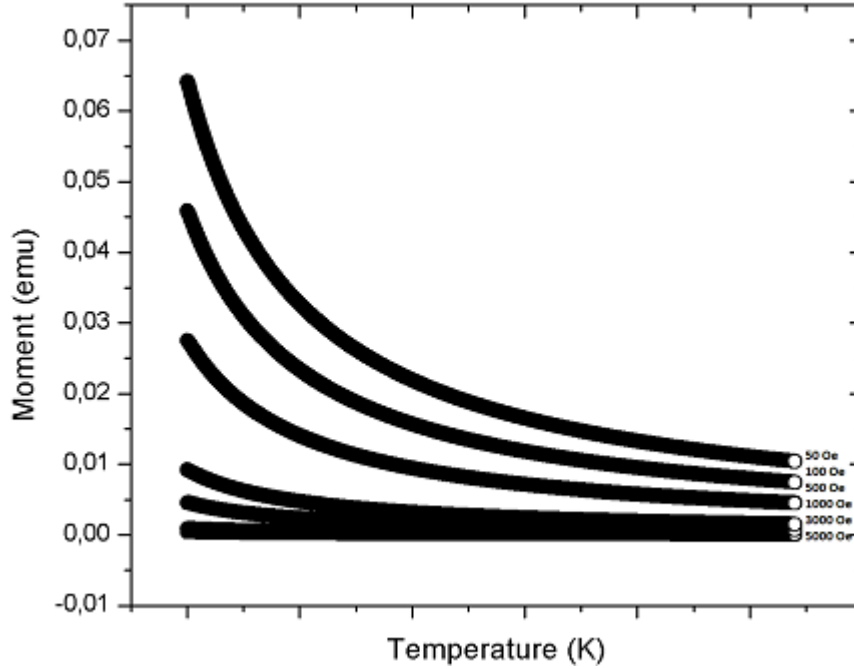


Figura 3.19: Medidas de magnetización en función de la temperatura para muestras  $Sr_2GdSbO_6$  en fase pura.

### 3.5. Caracterización Magnética

En la Figura 3.19 se observa las medidas de magnetización de perovskita  $Sr_2GdSbO_6$  en fase 100 %, a campos magnéticos de 50 Oe, 100 Oe, 500 Oe, 1000 Oe, 3000 Oe y 5000 Oe, la cual muestra un comportamiento paramagnético. La Figura 3.19 muestra la gráfica de la susceptibilidad como una función de la temperatura para un campo magnético aplicado de 50 Oe. A partir de este, se realiza un ajuste de acuerdo con la ley de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{\alpha + C}{T - \theta} \quad (3.4)$$

encontrando un valor de la constante de Curie de 1,30039.

En la Figura 3.20 se observa el comportamiento lineal de la susceptibilidad inversa ( $1/\chi$ ) con las variaciones de temperatura. Se realiza ajuste Curie-Weiss de acuerdo con la ecuación  $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C}$ , determinando un valor de  $C = 7,8678$ , donde  $C = Nm^2/3k_B$ , donde  $N$  es el número de Avogadro. El magneton efectivo encontrado fue  $\mu_{eff} = 7,9099$ . El magneton efectivo está relacionada con el magneton Bohr como  $\mu_{eff} =$

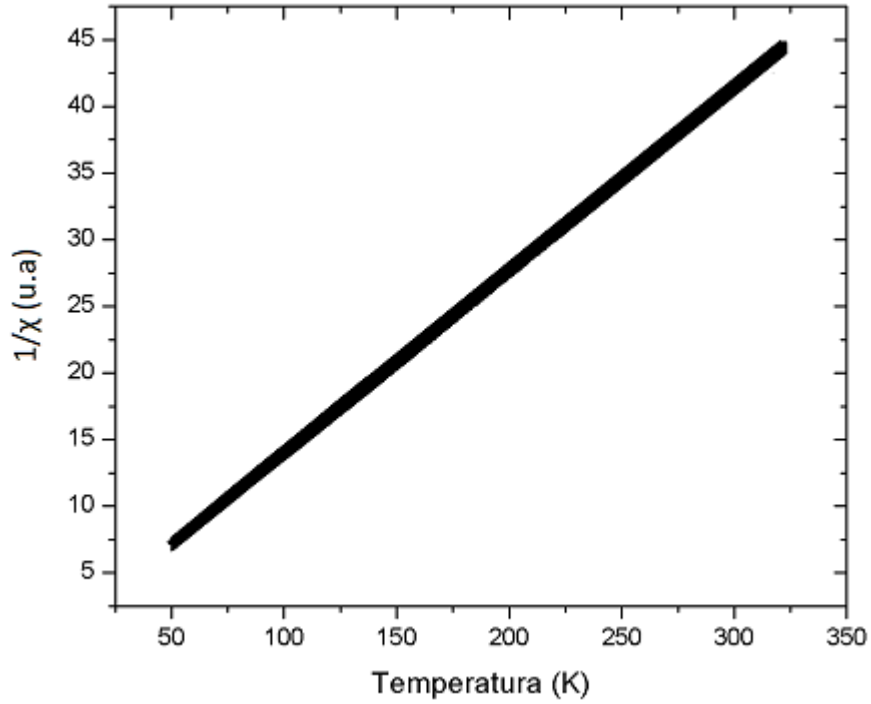


Figura 3.20: Susceptibilidad inversa para muestras de  $Sr_2GdSbO_6$  en fase pura.

$m/\mu_B$ , donde  $m$  es la magnitud de los momentos magnéticos, y la constante  $C$ ,  $\mu_{eff} = 2,82(C)^{1/2}$ . Este valor predice que la contribución magnética de la muestra se debe a la ion  $Gd^{3+}$  [53].

En la figura 3.21 se registran de las medidas de magnetización en función de la temperatura para las variaciones volumétricas de compósitos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$ . Es esta gráfica se observa que la temperatura crítica para cada una de las diferentes concentraciones volumétricas varia, ya que se encuentra afectada por la presencia del material  $Sr_2GdSbO_6$ .

la Magnetización esta definida como.

$$M = \frac{\mu}{Vol} \quad (3.5)$$

donde  $\mu$  es el momento magnético de la muestra y Vol su volumen, definiendo la magnetización como el momento magnético por unidad de volumen. Como en los compósitos este volumen varia según la proporción, es muy lógico que la temperatura crítica también lo haga.

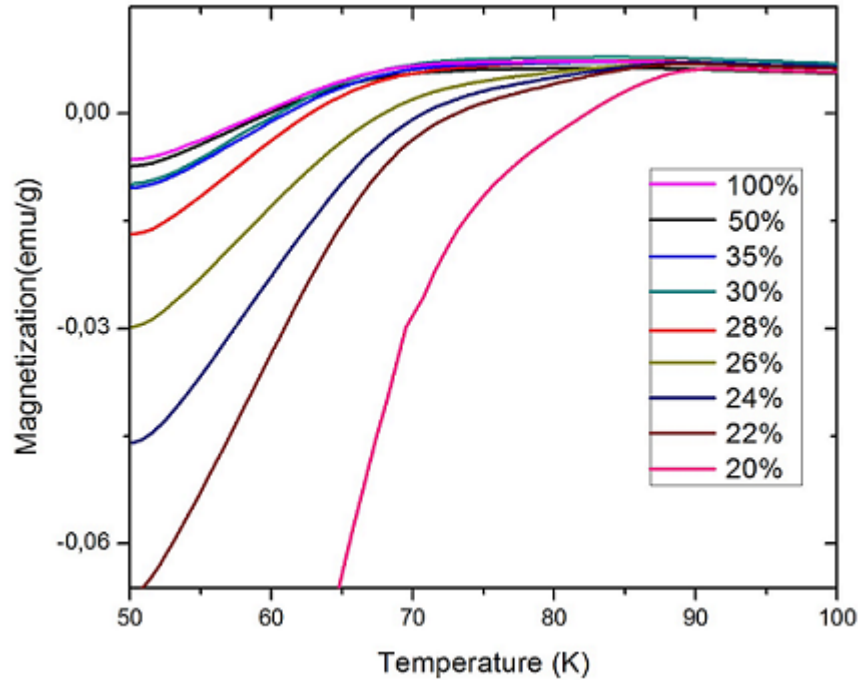


Figura 3.21: Medidas de magnetización de compósitos  $Sr_2GdSbO_6/GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  a 50 Oe.

En la grafica 3.22 se registra los valores de las temperaturas criticas en funcion de la variación volumétrica de material superconductor. Vemos como la temperatura va aumentando, a medida que el volumen superconductor aumenta,

### 3.5.1. Calculo de la linea de Irreversibilidad en compósitos.

Tambien se realizo la medida de la linea de irreversibilidad, a partir de medidas ZFC (Zero Field Cooling) y FC (Field Cooling) de Magnetización en función de la Temperatura, siendo la Temperatura de irreversibilidad el punto de separación de las lineas ZFC y FC. Esta medida se realiza a un campo constante y variando su temperatura. La medición se realiza primero subiendo y después bajando el campo aplicado, mientras se adquieren los valores de la magnetización en el VSM. El punto donde se separa la curva de retorno de la virgen determina el campo de irreversibilidad,  $H_{irr}$ , para esa temperatura. En la figura 3.23, la curva es obtenida



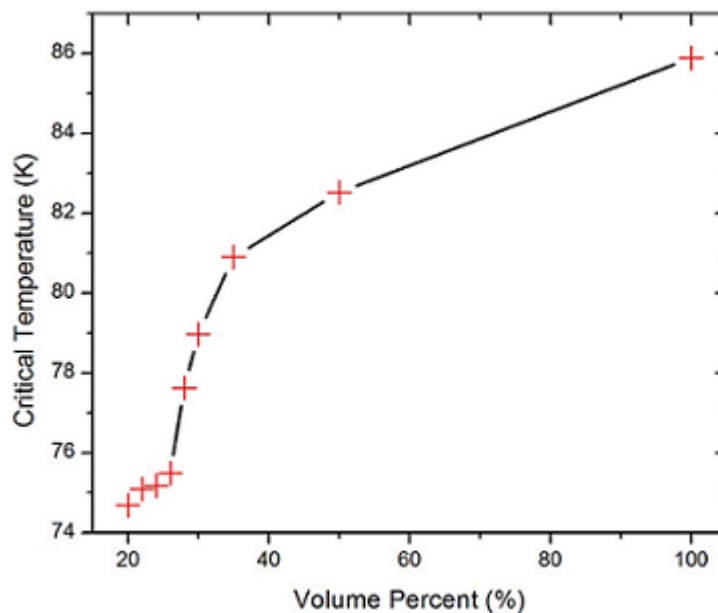


Figura 3.22: Temperatura critica en función de la variación volumétrica.

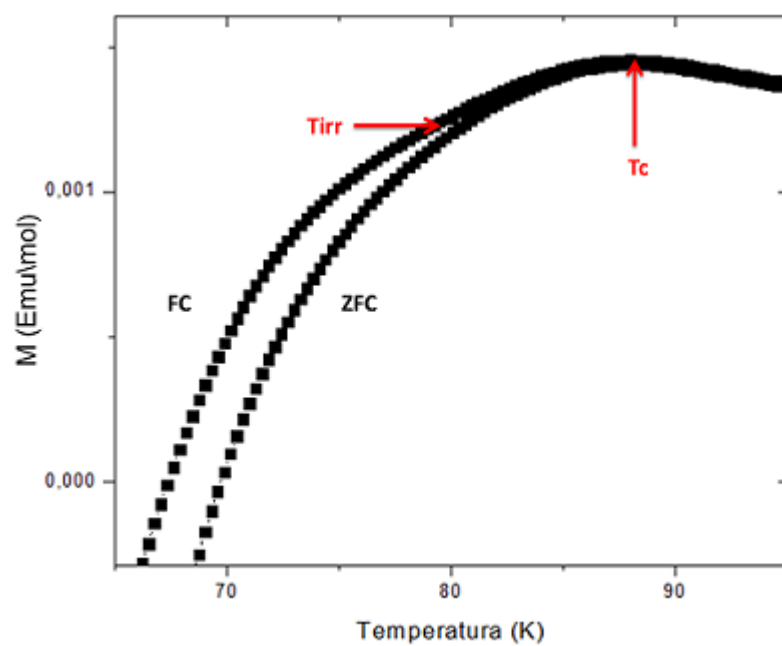


Figura 3.23: Medida de la Temperatura de Irreversibilidad en un superconductor  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en su fase pura aun campo de 30 Oe

barriendo la temperatura a campo fijo, de modo que la intersección entre las curvas de  $T$  creciente y decreciente define la temperatura de irreversibilidad,  $T_{irr}$ , para el campo aplicado. La muestra es primeramente enfriada hasta la temperatura inicial en ausencia de campo. Luego se incrementa el campo hasta el valor deseado para comenzar a subir la temperatura hasta exceder ligeramente la temperatura crítica,  $T_c$ .

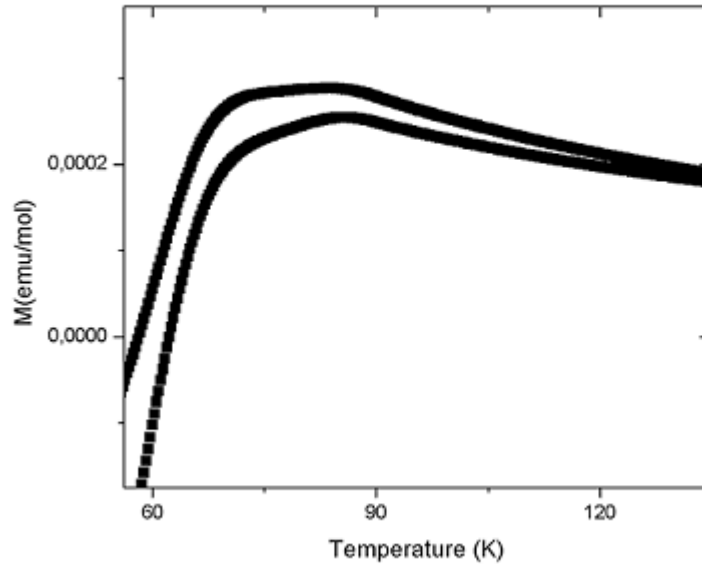


Figura 3.24: Medida de la Temperatura de Irreversibilidad en un compósitos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  /  $Sr_2GdSbO_6$  en proporción 20/80 a 30 Oe

Se encontró que para para los compósitos, la temperatura de irreversibilidad es afectada por la variación volumétrica, haciendo que no supere la temperatura crítica (Figura 3.24), excepto para valores muy altos de la concentración de  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  como se ve en la figura 3.25, o en su fase pura.

Se encontró que para los compósitos hasta una concentración de 50 %, la Temperatura de Irreversibilidad se incrementa en comparación con la línea en la fase pura (Figura 3.25). Este comportamiento obedece a la tendencia Almeida-Thouless (AT) la cual es dominante para campos bajos, lo cual sería un indicativo de que en estas muestras existe una preponderancia de la dinámica de fluxoides Josephson (flujo in-

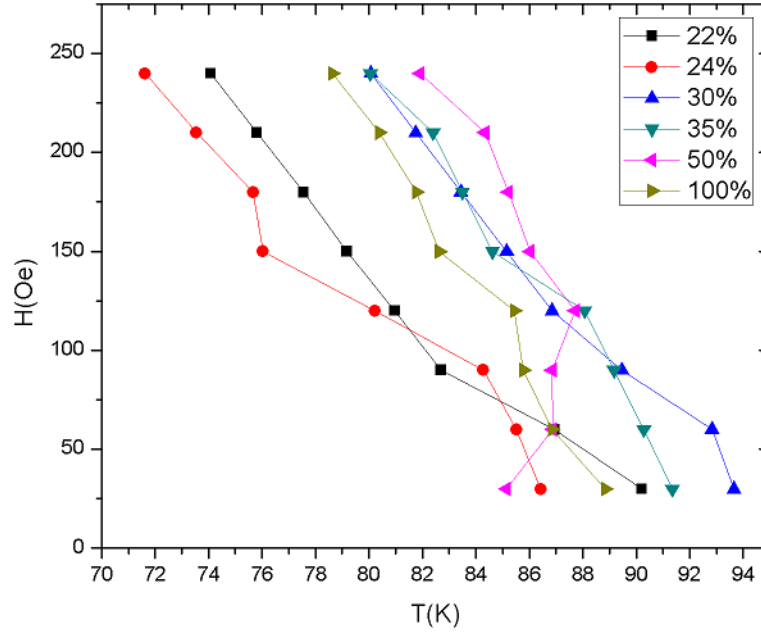


Figura 3.25: Irreversibilidad magnética en compósitos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$

tergranular) en la región de bajos campos magnéticos [61] y una curva característica Gabay-Toulouse (GT) en los campos mas altos [62].

Sin embargo para para la fracción 50 % en los campos mas bajos la tendencia AT no se mantiene, ya que como se ve en la gráfica 3.26 para esta fracción hay un cambio en el que la temperatura irreversibilidad empieza a hacerse mas baja que la temperatura crítica, sin embargo para una fracción alta de material superconductor en el compósito, la temperatura de irreversibilidad es mas alta que la temperatura critica, razón por la cual vemos que en la figura 3.26, linea 100 % tiene una mayor pendiente, haciendo que haya una dependencia del volumen de  $Sr_2GdSbO_6$  en el compósito, la cual se discutirá a continuación.

En en superconductores tipo I la exclusión del campo magnético externo es total, gracias a que manifiestan efecto Meissner, dando como resultado que el campo en su interior sea cero. En los superconductores tipo II, solo se observa el efecto Meissner por debajo del primer campo crítico  $H_{c1}$  y la superconductividad se destruye si

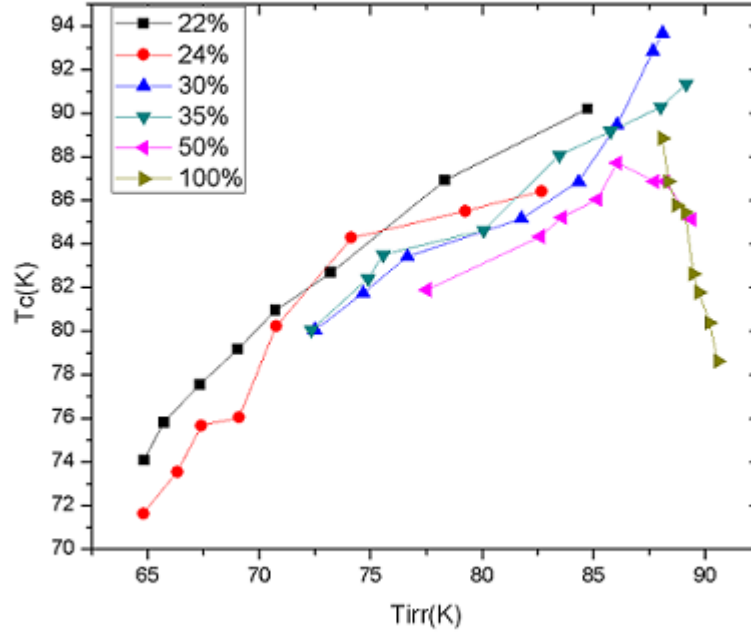


Figura 3.26: Temperatura crítica en función de la temperatura de Irreversibilidad

el campo externo supera el segundo campo crítico  $H_{c2}$ . Cuando el campo externo se encuentra entre los dos campos críticos  $H_{c1} > H > H_{c2}$ , el superconductor se encuentra en un estado mixto, en el que se da efecto Meissner, pero el campo externo penetra el material en forma de líneas de flujo magnético. Estas líneas de flujo generan una red de vórtices, llamada red de Abrikosov, la cual tiene una dinámica en el material, sin embargo dependiendo de la impurezas o los agregados de fases no superconductoras sobre la matriz, como el material  $Sr_2GdSbO_6$ , esta dinámica se ve afectada, ya que los defectos anclan a los vórtices, por la fuerza de interacción vórtice defecto o fuerza de anclaje, la cual contrarresta la fuerza de Lorentz debida a la circulación de corriente.

Cuando se generan los vórtices en el interior de material, estos no se distribuyen homogéneamente, debido a la fuerza de anclaje, esto resulta a tener una distribución de vórtices fuera de equilibrio, dando como resultado un gradiente de campo magnético, manifestándose en la magnetización del material la cual se relaciona con

la historia magnética de la muestra.

Esta historia magnética se ve reflejada en la temperatura, cuanto mas alta es la temperatura, menos efectiva es la influencia de los defectos de material sobre las líneas de flujo, ya que los defectos crean pozos de potencial que atrapan a los vórtices, siendo la profundidad de estos pozos de potencial dependientes de la temperatura. Cuando se realiza una medida ZFC- FC, de magnetización en función de la temperatura, el punto donde se separa la linea ZFC de la FC, llamado temperatura de irreversibilidad ( $T_{irr}$ ), determina el cambio de la memoria magnética de la muestra. Así en la influencia de estos defectos sobre los vórtices son insignificantes por arriba de la temperatura de irreversibilidad, la cual depende del campo aplicado, por tanto se observa que la magnetización es irreversible para  $T < T_{irr}$ . Si la temperatura de irreversibilidad es mayor que la temperatura critica (figura 3.24), los defectos o fases no superconductoras en el material, anclarían de una manera casi permanente a los vórtices, hasta que llegan a la  $T_{irr}$ , afectando así la memoria magnética del material.

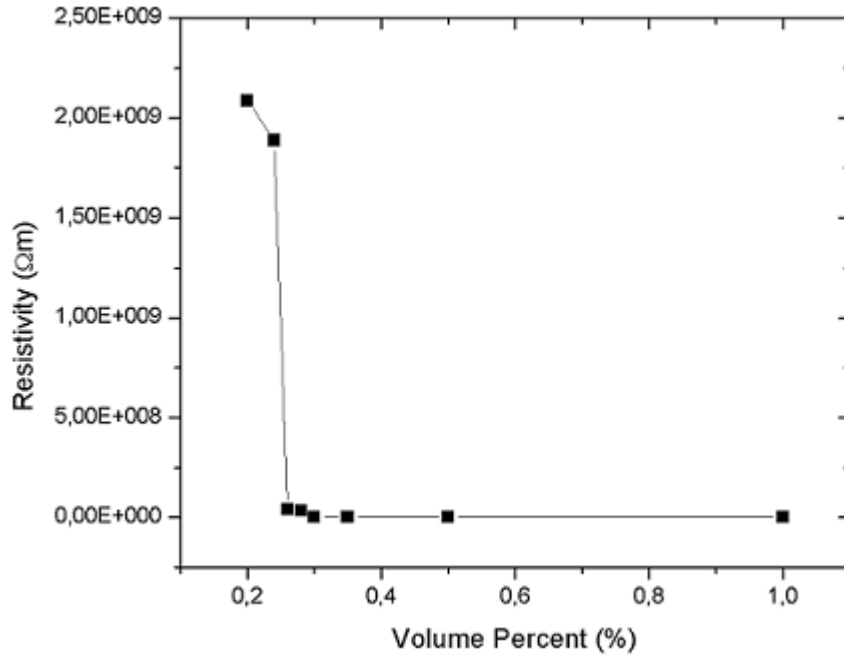


Figura 3.27: Resistividad Volumétrica en función de la concentración Volumétrica para  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$

### 3.6. Caracterización Eléctrica

Para caracterizar eléctricamente el compuesto se hicieron medidas de voltaje y corriente, las cuales a través de la ley de Ohm, nos dan información acerca de la resistencia y resistividad de los compósitos. Se determinó la resistividad volumétrica para cada compósito, los cuales se registraron en la tabla 3.9 y visualizados en la figura 3.27. Se observa como la resistividad disminuye a medida que la fracción Volumétrica del material  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  aumenta, haciendo que la muestra sea cada vez más conductora, sin embargo para una determinada concentración se presenta un cambio abrupto en la resistividad, pasando de tener una alta resistividad a ser casi nula, generándose una transición de fase Aislante - Conductor, con dos zonas de interés, una zona Aislante, ya que posee una alta resistencia, y una zona conductora. Esta transición será estudiada más adelante por medio de la teoría de percolación.

En la figura 3.28 se observa la gráfica de la resistencia en función del Voltaje para el

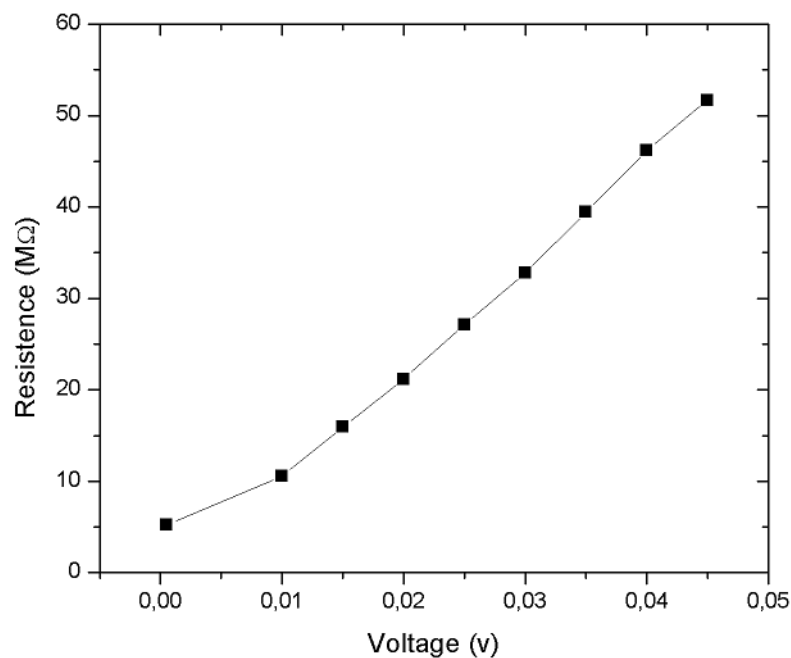


Figura 3.28: Resistencia en funcion de Voltaje para compósitos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  /  $Sr_2GdSbO_6$  en proporción 20/80

Tabla 3.9: Valores de Resistividad Volumetrica en funcion de la concentracion de  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$

Fraccion Volumetrica	Resistividad( $\Omega.m$ )
0,2	$2,08749 \times 10^9$
0,24	$1,88754 \times 10^9$
0,26	$4,01727 \times 10^7$
0,28	$3,21951 \times 10^7$
0,3	$2,97332 \times 10^6$
0,35	$5,6999 \times 10^5$
0,5	267,03941
1	92,55734

compósito  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$  en proporción 20/80, la cual es la proporción mas baja de material conductor, y segun las medidas de resistividad es donde la muestra tiene un mayor valor resistivo, estando en la zona mas aislante. Como se ve en la figura, los valores de resistencia aumentan cuando los valores de voltaje tambien lo hacen, esto debido a que el campo electrico en la zona aislante genera una agitacion termica de los atomos que estan unidos a la red, provocando el aumento de resistencia a medida que el campo electrico tambien lo hace.

### 3.7. Efecto Percolativo en Compositos

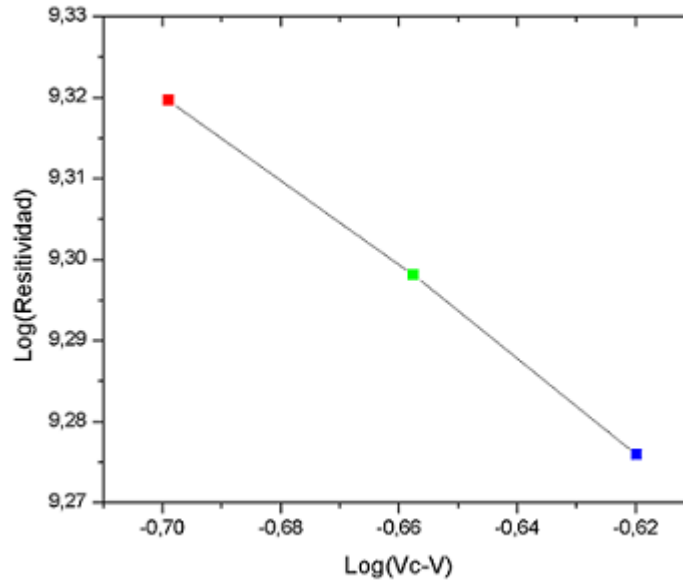
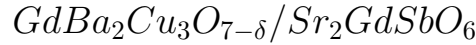


Figura 3.29:  $\text{Log}(\rho)$  en función de  $\text{Log}(V_c - V)$  para  $V_c < V$

En la figura 3.27 se observa las medidas de resistividad en función de la variación de volumen, en el cual se encuentra una alta resistividad del orden de  $10^9$  para bajos porcentajes de  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en el compuesto. A medida que el porcentaje aumenta, disminuye la resistividad hasta un valor casi cero, en él se evidencia la aparición de una región con una transición de fase metal-aislante para valores cercanos a 30 %. De acuerdo con la teoría de percolación según el modelo de Kussy [59] se encontra-



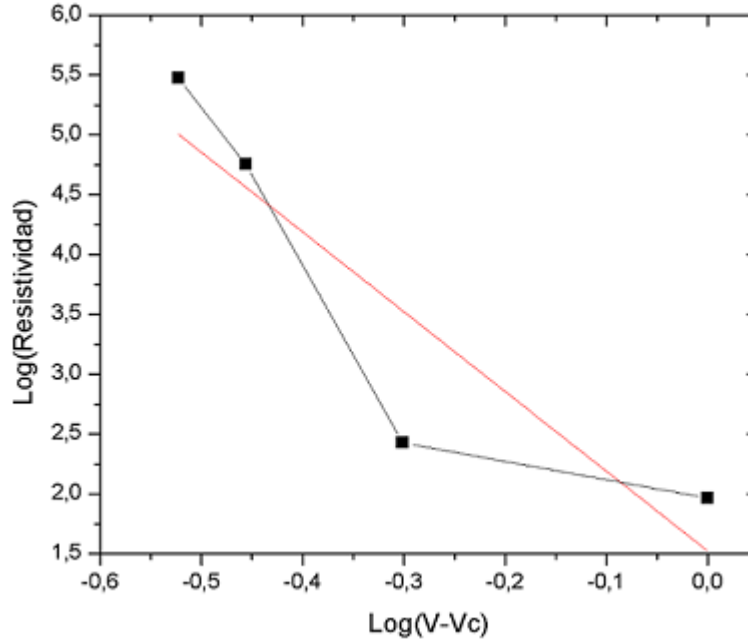


Figura 3.30:  $\text{Log}(\rho)$  en función de  $\text{Log}(V - V_c)$  para  $V_c > V$

ron dos fases, para los cuales se calcularon los volúmenes críticos y los exponentes críticos para las dos fases: para la fase aislante se modelo a través de la linealización en un gráfico log-log por medio de la función  $\rho = \rho_0(V_c - V)^s$ , para  $V_c < V$  con  $V_c = 0.13$ ,  $s = -0.55$  y  $\rho_0 = 8.5980 \times 10^8 \Omega\text{m}$  (figura 3.30), se evidencia en la fase aislante que el volumen critico es muy bajo, debido a la rápida disminución de la resistividad, evidenciándose según el modelo Random Resistor cum Tunelling bond Network (RRTN) un transporte de carga semiclasico en el cual no se genera un clúster percolante pero se genera tunelamiento en las uniones de los granos metal - aislante, generando así un clúster con enlaces de tunelamiento (T-Bonds)[60]. Para la fase conductora se tiene  $\rho = \rho_0(V - V_c)^{-t}$ , para  $V_c > V$  con  $V_c = 0.34$ ,  $t = 6.66$  y  $\rho_0 = 1.5233 \Omega\text{m}$ , en el cual el volumen critico ( $V_c$ ) es cercano al 30 % en el cual se presenta un clúster percolante, el valor del exponente critico  $t$  es un poco alto comparado con el universal para redes 3D ( $t = 2$ ) y  $t = 1,42$  nuevamente indicando una no universalidad.

## CONCLUSIONES

Basados en los cálculos hechos a través del software de predicción estructural (SpuDs), se realizó la producción del material  $Sr_2GdSbO_6$ , a través del Método de Reacción de Estado Sólido a una temperatura de 1100°C, el cual cristalizó en una estructura cúbica simple con simetría 225, grupo espacial Fm-3m y que pertenece al grupo de las perovskitas dobles complejas. Se determinaron los parámetros estructurales a través de análisis Rietveld  $a=8.294(1)\text{\AA}$  y  $\alpha=90$  correspondientes un  $\chi^2= 1.557$  y  $R_f=6,79\%$ .

También se realizó la síntesis de  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  por medio de Método de Reacción de Estado Sólido a una temperatura de 930° C, basados en la información cristalográfica obtenida de la base Crystallography Open Database, de la publicación *Crystal structure of the high-Tc superconductor  $LnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $Ln= Sm, Eu$  and  $Gd$ )* [57]. por medio de Análisis Rietveld se determinó que cristaliza en una estructura ortorrómbica, con simetría 47 y grupo espacial Pmmm. Siendo sus parámetros estructurales  $a= 3.863(7)\text{\AA}$ ,  $b= 3.884(7)\text{\AA}$ ,  $c= 11.682(6)\text{\AA}$  y  $\alpha=90$ , correspondientes a  $\chi^2= 1.943$  y  $R_f=4,82\%$ .

Debido a la compatibilidad estructural entre sus parámetros de red, se propuso a  $Sr_2GdSbO_6$  como potencial sustrato, para formar compósitos de superconductor  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  /  $Sr_2GdSbO_6$ , realizándose la variación Volumétrica cercana a los valores de los umbrales de percolación y volúmenes críticos dados en la literatura [9].

Cada uno de los compósitos mostró una estabilidad química, determinada a través de las medidas de rayos X, observándose dos fases puras presentes, sin terceras fases o impurezas, lo cual se evidencia en las medidas de análisis químico elemental por EDX, sugiriendo que no hubo reacción química en la formación del compósito, por

tanto los dos materiales  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  y  $Sr_2GdSbO_6$ , coexisten en un solo volumen mantenido sus propiedades estructurales. Según la medidas SEM, los compósitos poseen una microestructura porosa, ayudando a la formación de clústers, facilitando el transporte de propiedades físicas en su volumen.

Los compósitos fueron caracterizados estructuralmente por medio de difracción de rayos X y estudiados a través del análisis cuantitativo de fases en volumen, usando el método de refinamiento Rietveld, determinando que todos los compósitos poseen dos fases únicas, las cuales cristalizan en estructura ortorrómbica, con simetría 47 y grupo espacial Pmmm. Siendo sus parámetros estructurales  $a = 3.863(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.884(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.682(6) \text{ \AA}$  y  $\alpha = 90$  para la fase  $Sr_2GdSbO_6$  y una estructura ortorrómbica, con simetría 47 y grupo espacial Pmmm. Siendo sus parámetros estructurales  $a = 3.863(7) \text{ \AA}$ ,  $b = 3.884(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.682(6) \text{ \AA}$  y  $\alpha = 90$  para la fase  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

Las medidas de magnetización en función de la temperatura, que el material  $Sr_2GdSbO_6$ , posee un comportamiento paramagnetico, y que su contribución magnética, se da principalmente debido al ion Gadolinio ( $Gd^{3+}$ ) para el cual se calculo el magneton efectivo ( $\chi_{eff} = 7.9099$ ).

Para los compósitos, las medidas de magnetización mostraron que poseen una transición diamagnetica para valores cercanos  $70K < T_c < 90$ . Que a medida que la fracción de volumen superconductor aumenta, también se incrementa la temperatura critica, debido a q la magnetización del material es afectada por el volumen de  $Sr_2GdSbO_6$ . Esto también se observo en el calculo de la linea de irreversibilidad, encontrándose un comportamiento que obedece a la tendencia Almeida-Thouless (AT) la cual es dominante para campos bajos [61]. También posee una curva característica Gabay-Toulouse (GT) en los campos mas altos [62]. Se observo también que la presencia de  $Sr_2GdSbO_6$  en el volumen afecta definitivamente las temperaturas de irreversibilidad, las cuales son mayores que las temperaturas criticas, sin embargo este efecto empieza a perderse después que el volumen superconductor mayor que el 50 % del volumen total. Este efecto se produce por el volumen de la fase no superconductora, la cual ancla los vórtices, impidiendo su dinámica en el material, afectando la temperatura, para cual los defectos en los materiales no tienen influencia, haciendo que la temperatura de irreversibilidad sea mayor que la temperatura critica.

En las medidas de resistividad en volumen determinan que en los compósitos de forman dos fases, una aislante y una conductora o metálica, generándose un efecto percolativo, para el cual se determino un volumen critico de  $V_c = 0,13$  y un exponente critico  $s = -0.55$  para la fase aislante, determinándose que posee un comportamiento similar al modelo Random Resistor cum Tunneling bond Network (RRTN), en el que se da un transporte de carga semiclasico en el cual no se genera un clúster percolante pero se genera tunelamiento en las uniones de los granos metal - aislante. Para la fase conductora, un volumen critico  $V_c = 0.34$  y un exponente critico  $t = 6.66$ , siguiendo un comportamiento determinado por Kushy en los que se detona una fase netamente resistiva. Se observó un comportamiento particular en la medidas de Voltaje en función de la voltaje, en las que la corriente se fijo como un parámetro constante. Allí se observó que la resistencia aumenta conforme lo hace el voltaje, determinando la existencia de material dieléctrico en el compósito, el cual por la interacción del campo eléctrico genera agitación térmica de los átomos ligados a la red y por consiguiente el aumento en la resistencia del material. Estos valores críticos no corresponden a los encontrados en la literatura, concluyendo que existe una no universalidad de parámetros críticos para estas redes tridimensionales.

En general los compósitos  $GdBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_2GdSbO_6$ , poseen una compatibilidad estructural, que los hace un buen candidato en la formación de capas Buffer de superconductores, ya que muestran un comportamiento percolativo con transición Aislante-Conductor, en las que se destaca la posibilidad de no encontrar clusters percolantes haciendo que se genere transporte de carga por tunelamiento. Se identificaron nuevas propiedades a nivel magnético, como la extraña dinámica de la linea de irreversibilidad, dando la posibilidad de la generación de junturas, las cuales serán objetos de estudio después de la conclusión de este trabajo de grado.

## REFERENCIAS

- [1] H. kamerlingh Onnes, Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden. Suppl, 29 133 (1911).
- [2] Matthias, B. T. and Geballe, T.H. and Willens, R. H. and Corenzwit, E. and Hull, G.W. Superconductivity of Nb<sub>3</sub>Ge, Physical Review, 139 1501-1503 (1965).
- [3] O'Reilly. Quantum Theory of Solids. Taylor and Francis e-Library, 174 (2005).
- [4] Bernor J G and Müller K A. Possible high f. superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. Z Phys B-Condens. Matter 54 189 – 193 (1986)
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu (1987). Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. Physical Review Letters 58 (9) 908–910 (1987).
- [6] D.F. Shriver, P.W. Atkins, and C.H. Langford. Inorganic Chemistry. 620 (2010).
- [7] Cava R. J. Superconductors Beyond 1-2-3. Scientific American. 263 2 42-49 (1990)
- [8] Hazen M. R. Perovskites. Scientific American. 258 74-81(1988)
- [9] Ortiz Diaz O. Ordenamiento estructural, estabilidad química y análisis del efecto percolativo en compósitos de perovskita compleja  $YSr_2SbO_6$  con superconductores de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Universidad Nacional de Colombia. (2003)
- [10] Stauffer D, Amnon aharony. Introduction to Percolation Theory. Londres. UK: Taylor and Francis, 2003.

- 
- [11] C. W Chu, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang. Evidence for superconductivity above 40 K in the La-Ba-Cu-O compound system. 1987., Physical Review Letter,, págs. Vol. 58, No.4.
- [12] Barrera, Elixir. Diseño e Implementación de un equipo para medir resistividad de a bajas temperaturas. Tunja : Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, 2005.
- [13] Bruned Pons D, Fabricación y caracterización de cerámicas superconductoras de  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Universidad de Zaragoza. 5-66 (2014)
- [14] Ortiz Diaz, Omar . Electrical Percolative behavior of SYSO / YBCO composites. 2004, Physica B, págs. 886-888.
- [15] A. Mayorga, D. A. Landinez Tellez, Q. Madueno, J.E. Alfonso, and J. Roa-Rojas. Conductivity Fluctuation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{Sr}_2\text{YSbO}_6/\text{SrTiO}_3$  Thin Films. P2006, Brazilian Journal of Physics, págs. vol. 36, no. 3B.
- [16] J. Albino Aguiar, C. de Souza Silvaa, Y.P. Yadavaa, D.A. Landinez Tellez, .M. Ferreira. Structure, microstructure, magnetic properties and chemical stability of  $\text{HoBa}_2\text{SbO}_6$  with  $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductor. 1998, Physica B, págs. Volume 307, Issues 3–4, 189–196.
- [17] Costa, L C. Electrical and dielectrical properties of the percolating system polystyrene polypyrrole particles. 2002, European Polymer Journal.
- [18] Cuervo. J, Roa. J. Propiedades estructurales y espectroscopia de impedancia del estanato tipo perovskita  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SnO}_3$ . Bogota : Universidad Nacional de Colombia, 2011.
- [19] Arribas C. A. Investigación de nuevos materiales conductores: Polipirrol crecido en polímeros sulfonados. Universidad Complutense de Madrid. 1991
- [20] Green M. A, Ho-Baillie A and Snaith H. J. The Emergence of perovskite solar cell. Nature Photonics 8 506-514 (2014)
- [21] Alarcon Suesca C E, Síntesis y Caracterización estructural, eléctrica y magnética, de la perovskita  $\text{Sr}_2\text{TiMoO}_6$  utilizando el metodo de reaccion de estado solido.Universidad Nacional de Colombia, 16 (2011)

- 
- [22] Mirza H. K. Rubel. Akira Miura, Superco, nducting Double Perovskite Bismuth Oxide Prepared by a Low-Temperature Hydrothermal Reaction. *Angewandte Chemie International Edition* 53 14 3599 – 3603 (2014)
- [23] Lufaso M, Woodward P, SpuDS User Guide, University of North Florida, 4-8 (2014)
- [24] Palacio Santos, L. A, Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición, *Revista Facultad de Ingeniería, Universidad de Antioquia*, 32 55-56 (2004)
- [25] Schwarz, J.; Contescu, C. y Contescu, A. “Methods for preparation of catalytic materials”. En: *Chemical Reviews* 95 477-510 (1995)
- [26] Scher, H., Zallen, R, Critical density in percolation processes: *Journal of Chemical Physics*, 53(9), 3759 - 3761 (1970)
- [27] Liem, C., Jan, N., Fractal properties of the percolating backbone in three dimensions: *Journal of Physics A, Mathematical and General*, 21, L243-L245 (1988).
- [28] Perez G. A, Colorado H. D. Difracción de rayos X y el método Rietveld, *Teoría y software de refinamiento. Programa editorial Universidad del Valle*.(2012)
- [29] Charles W. C. Robert M.S. *Methods in Enzymology*. 276 (1997)
- [30] Deducción e interpretación informal de la ley de Bragg tomado de <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte055.html> el 25 de febrero de 2016
- [31] Ramon G M. Introducción al método Rietveld. Centro de investigación y energía. Universidad Nacional Autónoma de México. 1-34 (2007)
- [32] Renau-Piquera J, Faura M. Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido. Centro de Investigación Hospital la Fe.
- [33] Alarcon Suesca C. E. Síntesis y caracterización estructural, eléctrica y magnética de la perovskita compleja  $Sr_2TiMoO_6$  utilizando el método de reacción de estado sólido. Universidad Nacional de Colombia. (2011)

- 
- [34] Ciencia Libre, (s.f) Magnetómetros. recuperado 10 de enero de 2016, de <http://cienciacatalisislibre.blogspot.com.co/2010/12/magnetometros.html>.
- [35] Tesis doctorales en red, Capitulo 3. Tipos de Superconductores. Recuperado 12 de febrero de 2016 de <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6288/07CAPITOL3.pdf?sequence=7>.
- [36] Factor electrico, ¿QUE ES LA CORRIENTE DE FUGA VOLUMÉTRICA?, Recuperado 15 de febrero de 2016 de <http://factorelectrico.blogspot.com.co/2014/01/que-es-la-corriente-de-fuga-volumetrica.html>
- [37] Model 6517B Electrometer Reference Manual, Keithley Instruments (2016)
- [38] Junciel L D, Medición de conductividad en materiales superconductores. Universidad Nacional de la Plata. 6-12 (2003)
- [39] Flory, P.J, Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation: Journal of American Chemical Society, 63, 3083-3090 (1941).
- [40] Stockmayer, W.H., 1943, Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers: Journal of Chemical Physical, 11(2), 45-55.
- [41] Broadbent, S.R., Hammersley, J.M, Percolation processes I. Crystals and mazes: Proceedings of Cambridge Philosophy Society, 53, 629-641 (1957)
- [42] Chatzis, I., Dullien, F.A.L., Modelling pore structure by 2-D and 3-D networks with application to sandstones: Journal of Canadian Petroleum Technology, 16, 97-108 (1977)
- [43] Barton, C.C., Hsieh, P.A., Physical and hydrological flow properties of fractures, en 28th International Geological Congress, Field trip Guidebook T385: Washington D.C, American Geophysical Union, 36 (1989).
- [44] Sahimi, M., Gavalas, G.R. Tsotsis, T.T., Statistical and continuum models of fluid solid reactions in porous media: Chemical Engineering Science, 45, 1443-1502 (1990).



- 
- [45] Sahimi, M, Applications of Percolation Theory: Bristol Pennsylvania, USA, Taylor & Francis, 276 (1994).
  - [46] Pérez Rea M, Horta Rangel J, López Cajún C, López Lara T, Hernández Zaragoza B, Castaño V M. Modelo híbrido de percolación y elemento finito para el análisis micromecánico de suelos. Revista Mexicana de Ciencias Geológicas. 26 num 2, 335-346(2009).
  - [47] Sahimi, M, Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: Germany, VCH, 482 (1995).
  - [48] Isichenko, M.B., 1992, Percolation, statistical topography, and transport in random media: Review of Modern Physics, American Physical Society, 64 (4), 961-1043.
  - [49] Van Duzer, T. and Turner, C. W. Principles of superconductive devices and circuits. New York : Elsevier., 1981.
  - [50] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. D., Solid State Physics, Saunders, 1976.
  - [51] Flory, P.J, Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation: Journal of American Chemical Society, 63, 3083-3090 (1941).
  - [52] Stockmayer, W.H., 1943, Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers: Journal of Chemical Physical, 11(2), 45-55.
  - [53] Spaldin N A 2010 Magnetic materials fundamentals and applications Ed. Cambridge 54
  - [54] Grupo Especializado de Física del Estado Solido. Observación de Vórtices en el material superconductor  $\beta - Bi_2Pd$ , recuperado el 28 de febrero de 2016 de <http://gefes-rsef.org/2016/01/08/observacion-de-vortices-en-el-material-superconductor-beta-Bi2Pd/>
  - [55] Asano, H.; Takita, K.; Ishigaki, T.; Akinaga, H.; Katoh, H.; Masuda, K.; Imai, M.; Nishino, M. Crystal structure of the high-Tc superconductor Ln Ba<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-d</sub> (Ln= Sm, Eu and Gd) Japanese Journal of Applied Physics, Part 2, 26, 1410-1412 (1987)

- 
- [56] Levy de Castro, F.G, Estudio de las propiedades estructurales, superconductoras y magnéticas en la solución sólida  $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_y$  con diferentes concentraciones de oxígeno. Instituto Balseiro, Univerisdad nacional de Cuyo, 1-3 (2001)
- [57] Asano, H.; Takita, K.; Ishigaki, T.; Akinaga, H.; Katoh, H.; Masuda, K.; Imai, M.; Nishino, M. Crystal structure of the high-Tc superconductor Ln Ba<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7-d</sub> (Ln= Sm, Eu and Gd) Japanese Journal of Applied Physics, Part 2, 26, 1410-1412 (1987)
- [58] Fujimori A. *Photoemission studies of high Tc oxides: Character of doped Oxygen holes and pairing mechanics. Mechanics of High temperature superconductivity*, Proceedings of the 2nd NEC symposium. (1988) 187.
- [59] Sen A. K, Bardham K. K, Chakrabarti B. K, *Quantum and Semiclasical Percolation and Breakdown in Disordered Solids* Lect Notes Phys **762**, Springer, Berlin, 1-19 (2009)
- [60] Bhattacharyya P, Chakrabarti B. K, *Modelling Critical and Catastrophic Phenomena in Geoscience*, Lect Notes Phys **705**, Springer, Berlin (2007) 507-513.
- [61] de Almeida J R L and Thouless D J 1978 J. Phys. A 11 983.
- [62] Gabay M and Toulouse G 1981 Phys. Rev. Lett. 47 201.